Ueber den Bindungszustand und die Sinterungswirkung des Eisenoxyds in keramischen Tonen

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Heinrich Titze

aus Posen

Referent: Prof. Dr. O. Krause

Korreferent: Prof. Dr. B. Neumann

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1933

Verlag:

Deutsche Keramische Gesellschaft E. V., Berlin 1933

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Im vorliegenden Wortlaut erschienen in den „Berichten der Deutschen Keramischen Gesellschaft“ Bd. 14 (1933), Heft 11, S. 493—507 und Heft 12, S. 530—547.

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548605_0161

Ueber den Bindungszustand des Eisenoxyds in keramischen Tonen.

Die in der Natur vorkommenden Kaoline und Tone enthalten sämtlich neben anderen ständigen Begleitmineralien auch solche des Eisens, deren Menge die Verwendbarkeit des Rohstoffs maßgeblich bedingt. Während die Feinkeramik wegen der zu erzielenden fleckenlos reinen und weißen Brennfarbe die Anwendung von Materialien mit einem Gehalt über 1% Fe_2O_3, von grobeisenschüssigen ganz zu schweigen, unter allen Umständen meidet, kann die Grobkeramik schon wegen des erforderlichen großen Massebedarfes dieser wegen ihrer geringen Reinheit billigen Rohstoffe nicht entraten. Unter Ausnützung der sinterungsfördernden oder färbenden Wirkung des Eisenoxyds bedient sie sich ihrer sogar, beispielsweise bei der Herstellung der bunten Eisenklinker, des Steinzeugs und Baukeramiken, der sogenannten Mosaikplatten und anderer Erzeugnisse.

Aber auch bei an sich eisenarmen feinkeramischen Massen spielen die geringen Gehalte an Eisenoxyd eine wichtige Rolle, und manche Brennfehler können durch sie veranlaßt werden[1]).

Abgesehen von den Einflüssen, die während des Brandes wirksam werden, kommt auch nach dem keramischen Brand den in den Erzeugnissen vorhandenen Eisenverbindungen erhebliche praktische Bedeutung zu. So ist das Eisenoxyd in Schamottesteinen bekanntlich die Ursache ihrer Zerstörung durch Kohlenstoffabscheidung im oberen Schachtteil des Hochofens.

Während nun der Einfluß der übrigen verunreinigenden Bestandteile, z. B. des Calcium- und Magnesiumoxyds auf die Sinterung keramischer Massen in den letzten Jahren eingehend untersucht und einer grundsätzlichen Aufklärung zugeführt werden konnte, liegen ähnliche Untersuchungen bezüglich der Eisenverbindungen bisher nicht vor. Wenn man von gelegentlichen in der Literatur verstreuten Einzelbetrachtungen, wie etwa denen von F. Dettmer[2]), absieht, ergeben sich unsere Anschauungen in diesen Fragen als Folgerungen aus den von H. Seger[3]) veröffentlichten, allerdings grundlegenden und klassischen Untersuchungen über die durch Eisenoxyd veranlaßte Färbung der Ziegel.

Es mußte also für die Keramik sowohl in wissenschaftlicher als auch in technischer Beziehung wichtig genug erscheinen, durch Untersuchungen über die Einwirkungen der Eisenverbindungen auf die Eigenschaften des Tonmaterials zu einer systematischen Aufklärung dieser wichtigen Fragen beizutragen und dadurch, wenn möglich, Einblicke in den Bindungszustand des Eisens im gebrannten keramischen Erzeugnis zu gewinnen, weil dieser ja zweifellos Bedeutung für die Eigenschaften des Erzeugnisses besitzt.

---

[1]) F. Dettmer, Sprechsaal **61**, 1928, 317—319.

[2]) F. Dettmer, a. a. O.

[3]) H. Seger, Gesammelte Schriften, Berlin 1908, 85—98, auch 99—107 und 282—289.

Indessen lagen hier gewisse Schwierigkeiten vor, die vorher zu überwinden waren. Denn es ist bisher in keiner Weise entschieden, in welchen Bindungen das feiner verteilte Eisen im ungebrannten Ton oder Kaolin vorliegt, wenn man von den groben, leicht erkennbaren markasitischen oder pyritischen Begleitmineralien absieht. Vielmehr stehen sich hier wohlbegründete Anschauungen verschiedenster Art entgegen.

Auf experimentelle Untersuchungen gestützt, schließen beispielsweise G. Keppeler[4]) sowohl wie auch B. Neumann und S. Kober[5]) aus der symbat verlaufenden Salzsäurelöslichkeit von Tonerde und Eisenoxyd bei auf verschiedene Temperaturen erhitzten Proben von Zettlitzer Kaolin auf eine konstitutionelle Bindung des Eisenoxyds in der Tonsubstanz, obwohl nach H. Stremme[6]) eine der Tonsubstanz $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$ ähnlich konstituierte Eisensubstanz $Fe_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$ als Mineral nicht vorkommt. Der Betrag des in der Tonsubstanz des Zettlitzer Kaolins konstitutionell gebundenen Eisenoxyds beträgt nach G. Keppeler 75% des Gesamteisens, während er sich aus den Versuchen von B. Neumann und S. Kober nur zu etwa 40%, bei den anderen untersuchten Tonen, einem Westerwälder und einem Ton von Hülsen zu 80 bzw. 70% folgern läßt. Dabei bleibt jedoch unerörtert, ob die konstitutionelle Bindung auf das selbständige Auftreten einer Eisensubstanz oder auf isomorphen Austausch des Eisenoxyds gegen Tonerde in der Tonsubstanz zurückgeht.

Ebenso bleibt ungeklärt, in welchem Bindungszustand das übrige Eisenoxyd vorliegt, das schon bei 100° zu 42 bzw. 60% durch Chlorwasserstoffsäure gelöst wird. Es mußte interessieren, ob dieses etwa als Oxydhydrat vorhanden ist, zumal H. Cloos[7]) das Eisenoxyd für rote, das Eisenhydroxyd für braune und gelbe Farbe des rohen Tons verantwortlich macht. Einer Untersuchung der Frage der Brennvorgänge mußte also die des Bindungszustandes vorausgehen.

Selbstverständlich konnten bei derartigen Untersuchungen nicht so eisenarme Materialien wie Zettlitzer Kaolin oder Westerwälder Ton verwendet werden, wie auch nicht nur eine Eigenschaft bzw. ihre Aenderungen als entscheidendes Merkmal zu untersuchen war. Die Untersuchungen mußten sich vielmehr wegen der Kompliziertheit der Erscheinungen möglichst auf mehrere Eigenschaften erstrecken. Darüber hinaus war anzunehmen, daß viele Vorgänge sich in Aenderungen des Kristallbaus zu erkennen geben, so daß auch hier die Heranziehung röntgenographischer Untersuchungsmethoden Erfolg versprach.

Für die zu ziehenden Schlüsse erschien es allerdings unerläßlich, daß man von natürlich vorkommenden Rohstoffen ausging, die nicht nur einen höheren und wechselnden Eisengehalt bei gleichzeitig möglichst ge-

---

[4]) G. Keppeler, Sprechsaal **58**, 1925, 614—615.

[5]) B. Neumann und S. Kober, Sprechsaal **59**, 1926, 607—609.

[6]) H. Stremme, Jahrbuch für Mineralogie, Kristallographie und Petrographie 1912, 110.

[7]) H. Cloos, bei F. Singer, Die Keramik im Dienste von Industrie und Volkswirtschaft, Braunschweig 1923, 18.

ringem, aber wechselndem Gehalt an CaO, MgO, K_2O und Na_2O zeigten, sondern die sich auch in ihren sonstigen Eigenschaften, besonders aber in der Farbe, unterschieden, da gerade die verschiedene Färbung bisher durch verschiedenen Bindungszustand des Eisens erklärt wurde.

Experimenteller Teil.

a) Die Rohstoffe und ihre Charakteristik.

Als besonders erfolgversprechend wurden aus den vorstehend angeführten Gründen folgende Tone für die Untersuchung ausgewählt:

1. Veltener Kachelton[8]) der Gemeinde Velten/Mark;
2. Schwepnitzer Ockerton der Schwepnitzer Tonwerke Ernst Neumann, Schwepnitz/Sa.;
3. Dyhernfurther Ton[9]) der Firma H. Mittendorf, Kanth bei Breslau;
4. Niederahrer Ton, gelb, der Firma Carl Weidt, Siegen/Westf.;
5. Niederahrer Ton, rot, der Firma Carl Weidt, Siegen/Westf.

In den folgenden Tabellen wird vorzugsweise von der Nummernbezeichnung Gebrauch gemacht werden.

Um die in den angelieferten Tonen vorhandenen groben Gesteinsreste, Holzstücke, Wurzeln usw., auszusondern, wurden 25 kg des rohen Tones getrocknet, gebrochen, in viel Wasser aufgeschlämmt und über ein Visko-Sieb (2500 Maschen/cm² Nr. 50 DIN 1171) abgesiebt. Nach dem Absitzen der Suspension wurde in Gipsformen bis zum handgerechten Zustande entwässert, zwecks völliger Homogenisierung luftfrei geschlagen und in der Kolbenstrangpresse auf Stränge von 20 mm Durchmesser verzogen. Die Stränge wurden an der Luft getrocknet.

In Tabelle 1 ist die chemische Zusammensetzung als Mittelwert aus je zwei Analysen[10]) der so für die Untersuchung vorbereiteten Tone, sowie ihr in üblicher Weise bestimmter Segerkegelschmelzpunkt angegeben.

Da für die Kenntnis der Stoffeigenschaften und ihre Veränderungen im Brennprozeß der Feinheitsgrad wesentlich ist, wurde die Korngrößenverteilung nach der bekannten von A. H. M. Andreasen

---

[8]) Dieser Ton, der neben einem gewissen Eisengehalt einen besonders hohen Kalkgehalt zeigte, wurde verwendet, um möglicherweise den Einfluß von Calciumkarbonat neben Eisenoxyd zu ermitteln.

[9]) Der Dyhernfurther Ton wurde wegen seines verhältnismäßig geringen Eisengehalts (etwa 4%) nicht in der ursprünglichen Form angewandt; vielmehr wurden aus ihm die Stücke aussortiert und für die vorliegende Untersuchung benutzt, die durch ihre starke Rotfärbung auf höheren Eisengehalt deuteten.

[10]) Die Ausführung der chemischen Analyse erfolgte nach der im Laboratoriumsbuch für die Tonindustrie von Bollenbach-Kieffer, Halle/Saale 1929, beschriebenen Arbeitsweise.

Tabelle 1.

Nr.	1	2	3	4	5
SK	6/7	17/18	10	13/14	14/15
	%	%	%	%	%
Gesamtglühverlust bei 1000°	13,97	6,77	9,20	8,69	7,05
davon CO_2 [11]) aus Carbonat	8,94	0,12	0,28	0,20	0,30
SiO_2	54,74	64,36	61,40	55,93	57,66
Al_2O_3 [12])	10,10	20,92	16,19	21,03	20,38
Fe_2O_3	**4,97**	**5,84**	**9,66**	**11,01**	**12,75**
CaO	12,58	0,55	0,05	0,04	0,48
MgO	2,78	0,78	1,58	1,32	0,93
K_2O	0,93	0,93	1,67	2,29	1,36
Na_2O	0,35	0,23	0,35	0,26	0,37
	100,42	100,38	100,10	100,57	100,98

verbesserten Pipettemethode bestimmt[13]). Abbildung 1 zeigt die Ergebnisse in graphischer Darstellung.

Diese läßt erkennen, daß der Dyhernfurther Ton den höchsten Anteil an Korngrößen kleiner als 4 μ besitzt. Ihm folgen mit ungefähr ebenso hohen Anteilen der gelbe und der rote Niederahrer Ton, während der Schwepnitzer Ockerton und der Veltener Kachelton sich von den erstgenannten in der Korngrößenzusammensetzung wesentlich unterscheiden.

b) Untersuchungen über den Bindungszustand des Eisenoxyds.

Um über den Bindungszustand des Eisenoxyds in den ungebrannten Tonen Anhaltspunkte zu gewinnen, erschienen in erster Linie, da nach den Kornfeinheitsbestimmungen der weitaus größte Anteil der Tone unterhalb mikroskopischer Sichtbarkeit lag,

1. Röntgenographische Untersuchungen

erfolgversprechend, zumal bei den ungebrannten Kaolinen sowie auch beim Wildstein-Neudorfer Blauton sich eine dem mineralischen Pholerit

[11]) Nach der Bunsenschen Methode durch Austreiben mit HCl bestimmt.

[12]) In der Tonerde ist noch Titan enthalten; indessen ergaben sich in allen Fällen für TiO_2 kolorimetrisch so niedrige Werte, daß sie unberücksichtigt bleiben konnten.

[13]) Es standen uns zwei neue Pipetteapparate zur Verfügung, für deren Ueberlassung wir Herrn Prof. Dr. A. H. M. Andreasen-Kopenhagen sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Groß-Breslau zu aufrichtigem Dank verpflichtet sind.

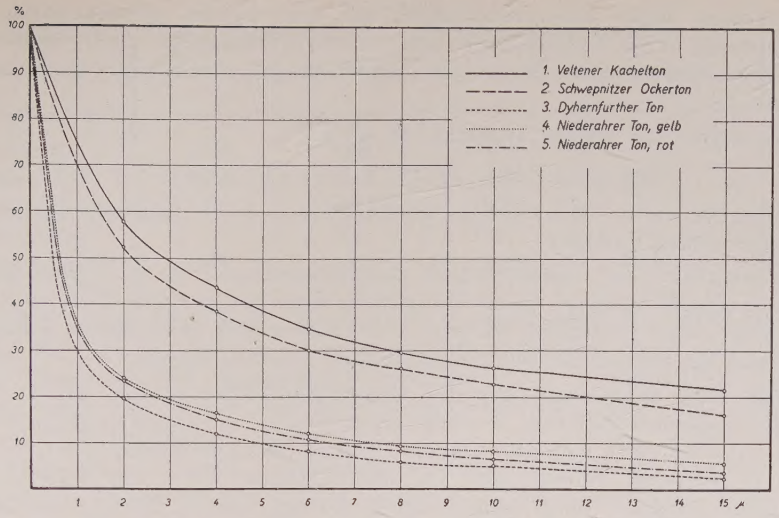

Abb. 1. Kornfeinheitskennlinien der untersuchten Tone.

zumindest sehr nahestehende Kristallstruktur ergeben hatte[14]). Der aus der chemischen Analyse sich ergebende Eisengehalt war außerdem bei allen untersuchten Tonen so hoch, daß ein Auftreten von für Eisenverbindungen charakteristischen Röntgeninterferenzen durchaus zu erwarten stand.

Ueberraschenderweise zeigte sich jedoch, daß trotz Anwendung größter Belichtungszeiten bei keinem der untersuchten 5 Tone mit Tonsubstanz oder irgendwelchen Eisenverbindungen in Zusammenhang stehende Interferenzen auftreten. Alle Interferenzen waren, wie sich aus den in einer späteren Arbeit wiedergegebenen Aufnahmen leicht ersehen läßt, ausschließlich durch Quarz veranlaßt, zu denen bei dem kalkreichen Veltener Kachelton noch einige Debye-Linien des Calciumkarbonats hinzutraten.

Im übrigen gibt sich der verschiedene Quarzgehalt, wie ihn die chemische Analyse erwarten läßt, durch das Auftreten schwächerer Interferenzen des reinen Quarzes und größerer Intensität der stärkeren Linien zu erkennen.

Dieses Ergebnis kann im Zusammenhang mit den Kornfeinheitsbestimmungen nur so gedeutet werden, daß in den grobkörnigeren Fraktionen im wesentlichen der Quarz, bzw. beim Veltener Kachelton Calciumkarbonat enthalten ist, und daß die feinkörnigeren Fraktionen die Tonsubstanz und andere Teilchen in so geringer Korngröße enthalten, daß sie die röntgenographische Erkennbarkeitsschwelle nicht überschreiten. Dieser Schluß ist verständlich, da auch beim Wildstein-Neudorfer Blauton sich schon eine auf starke Kornverfeinerung zurückzuführende Interferenzverbreiterung zeigte.

[14]) O. Krause und H. Wöhner, Ber. DKG. **13**, 1932, 485—520.

Indessen kann selbstverständlich aus dem Fehlen charakteristischer Interferenzen von Tonsubstanz und Eisenverbindungen nicht etwa auf gänzliche Abwesenheit derartiger Verbindungen überhaupt geschlossen werden.

Es wurde nun weiter versucht, ob nicht

2. Rationelle Untersuchungen

nach Kallauner-Matejka-Steinbrecher[15]) Schlüsse über den Bindungszustand zuließen.

Hinsichtlich der mineralischen Zusammensetzung nach Tonsubstanz / Quarz / Feldspat konnten diese Untersuchungen naturgemäß einen gültigen Aufschluß nicht erbringen, da sich ein nicht sicher erklärbarer Tonerdeüberschuß gegenüber der salzsäurelöslichen Tonerde ergibt.

Nun zeigt sich aber auch der Gesamtglühverlust höher, als er dem aus der salzsäurelöslichen Tonerde errechneten Tonsubstanzgehalt entspricht. Vermindert man ihn um den Betrag des Kohlensäuregehaltes der Tone, so verbleibt immer noch für die einzelnen Tone ein Glühverlustrest, dessen nicht unerheblicher Betrag eine Erklärung erfordert.

Zunächst muß sich in ihm die wohl stets in Tonen und Kaolinen vorhandene organische Substanz ausdrücken; fernerhin kann in ihm das Hydratwasser glimmerartiger Bestandteile vorhanden sein. Da sich aber Glimmer nach den Untersuchungen von A. Pfaff und F. Steinbrecher[16]) erst oberhalb 700° zersetzt, wird das dem Glimmer zukommende Wasser im wesentlichen durch den Unterschied der bei 1000 und 700° bestimmten Glühverluste zum Ausdruck kommen.

Außerdem ist aber, nicht zuletzt, in dem Glühverlustrest jenes Wasser enthalten, welches durch die Zersetzung noch vorhandener hydratischer Verbindungen, besonders derjenigen des Eisens, abgegeben wird, seien sie nun als Eisenoxydhydrate oder als Eisensilikathydrate — „Eisensubstanz" — anzusprechen. Eine genauere Erfassung der organischen Substanz würde daher gestatten, durch Differenzbildung den Anteil dieses Hydratwassers zu bestimmen.

Zwecks Ermittlung der organischen Substanz, die ja im wesentlichen als Humussäure betrachtet wird, wurde durch Verbrennung im Sauerstoffstrom[17]) die Kohlensäure organischer Herkunft bestimmt, die sich aus der bei der Verbrennung entstehenden durch Verminderung um die Karbonatkohlensäure ergibt. Nach dem Vorschlage von G. Keppeler und H. Gotthardt[18]) soll hieraus durch Multiplikation mit 4,71 der Gehalt an Humussäure zu errechnen sein.

Aus einem Vergleich der in Tabelle 2 verzeichneten Werte ergibt sich, daß diese Errechnungsweise der Humussäure sicher nicht richtig ist, denn ihr angeblicher Betrag übersteigt den Glühverlustrest teilweise erheblich.

[15]) Auch sie erfolgten in der im Laboratoriumsbuch für die Tonindustrie von Bollenbach-Kieffer, Halle/Saale 1929, angegebenen Weise.
[16]) A. Pfaff und F. Steinbrecher, Sprechsaal **58**, 1925, 231—235.
[17]) Orthner-Reichel, Organisches Praktikum, Berlin 1931, 246.
[18]) G. Keppeler und H. Gotthardt, Sprechsaal **64**, 1931, 885.

Tabelle 2.

	1	2	3	4	5
Gesamt-CO_2	8,94	0,84	2,53	—	2,24
Karbonat-CO_2	8,94	0,12	0,28	0,20	0,30
Organische-CO_2	—	0,72	2,25	—	1,94
Humussäure	—	3,4	10,6	—	9,1
Glühverlustrest	2,78	3,12	4,48	2,99	1,91

War dieser Weg nicht gangbar, so versagte auch der einer vollständigen Extraktion und Bestimmung der Humusstoffe, wenn sich hierbei auch qualitativ bei Anwendung verschiedenster Lösungsmittel (Benzol, Aether und Petroläther) die Anwesenheit löslicher Stoffe mit charakteristischem Humusgeruch ergab.

Ebensowenig konnte eine direkte Wasserbestimmung, beispielsweise nach S. L. Penfield[19]) Erfolg bringen, da sie notwendigerweise stets durch die dabei miterfolgende trockene Destillation der Humusstoffe und Wasserabgabe verfälscht werden mußte.

Um nun bezüglich des Wassergehaltes der eisenoxydhaltigen Verbindungen wenigstens zu einem größenordnungsmäßigen Anhalt zu gelangen, wurde versucht, sowohl aus dem sich aus dem CO_2-Gehalt ergebenden Kohlenstoffgehalt der organischen Substanz als auch aus dem bei dem später zu besprechenden tensieudiometrischen Abbau verbleibenden Rest durch Glühen auszutreibender Substanz (wahrscheinlich Kohlenstoff) die noch zur Verfügung stehenden Wassermengen zu errechnen. Unter Annahme einer mittleren Zusammensetzung der Humusstoffe von $C_{31}H_{22}O_{14}$ nach S. Odén[20]) ergeben sich jedoch für das Verhältnis $Fe_2O_3 : H_2O$ so außerordentlich verschiedene Werte, daß sich hieraus selbst annäherungsweise gültige Schlüsse nicht ziehen lassen.

Nachdem röntgenographische und chemische Untersuchungen des ungebrannten Materials keine Entscheidung erlaubten, wurde versucht, durch Beobachtung der Erhitzungsvorgänge Einblicke in den Bindungszustand zu erlangen.

Hierzu wurden zunächst

3. Erhitzungskurven.

nach üblicher Arbeitsweise aufgenommen[21]).

Sieht man von einem schwachen, durch adsorbiertes Wasser zu erklärenden endothermen Effekt bei 120 C ab, so zeigt sich nur der bekannte Zerfall der Tonsubstanz bei 450 bis 500 C durch einen endothermen Effekt an. Bei einigen Tonen tritt dieser Zerfall offenbar bereits bei etwas tieferen Temperaturen ein.

[19]) J. Jakob, Anleitung zur chemischen Gesteinsanalyse, Berlin 1928, 46.
[20]) S. Odén, Kolloidchem. Beihefte **11**, 1919, 75—260.
[21]) O. Krause und H. Wöhner, Berichte DKG. **13**, 1932, 492.

4. Glühverlustbestimmungen.

Um die Abgabe der flüchtigen Substanzen in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur festzustellen, wurden Proben des Tones je 2 Stunden lang in oxydierender Atmosphäre bei immer um 100° differierenden Temperaturen erhitzt. An diesen so behandelten Proben wurde dann der noch vorhandene Glühverlust bei 1100° bestimmt. Der kurvenmäßige Verlauf dieser Glühverluste ist in Abbildung 2 wiedergegeben.

Während die Glühverlustbestimmungen an technischen Kaolinen[22]) einen Verlauf nehmen, bei dem zwischen 400 und 600° eine deutlich ausgeprägte Stufe auftritt, zeigen die hier untersuchten Tone mit Ausnahme des

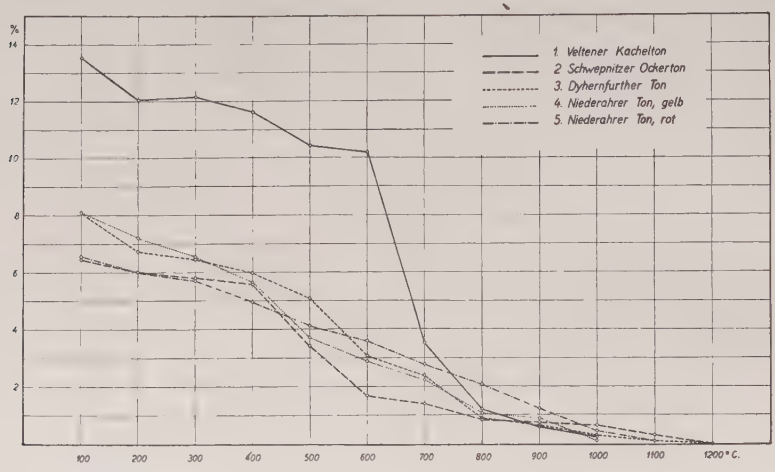

Abb. 2. Glühverlustbestimmungen der untersuchten Tone.

Veltener Kacheltons keinen derartigen Verlauf. Vielmehr erfolgt zwischen 100° und 1000 bzw. 1200° eine fast stetige Abnahme der Glühverluste, wenn auch zwischen 400 und 600° sich eine etwas stärkere Abnahme andeutet.

Jedenfalls läßt sich aus dem Verlauf der Glühverluste außer bei dem schon genannten Ton kein bevorzugtes Temperaturgebiet erkennen, das auf andere Verbindungen als hydratisches Aluminiumsilikat hindeutet.

Indessen sind naturgemäß die beschriebenen Glühverlustbestimmungen, weil bei Atmosphärendruck vorgenommen, weniger wertvoll. Da alle bisherigen Versuche keine brauchbaren Schlüsse zuließen, konnten nur noch

5. Tensieudiometrische Abbauversuche

Erfolg versprechen, denn dieses Untersuchungsverfahren hatte vor mehreren Jahren schon bei Untersuchungen von G. Linck und seinen Mit-

[22]) O. Krause und H. Wöhner, Ber. DKG. **13**, 1932, 494.

arbeitern[23]), neuerdings auch bei O. Krause und H. Wöhner[24]), über das Problem der Wasserbindung in Kaolinen Aufklärungen gebracht.

Die Bindungsart des Wassers in einem wasserhaltigen System läßt sich vorteilhaft mit der von G. F. Hüttig[25]) entwickelten tensieudiometrischen Abbauapparatur ermitteln, die aber für die Untersuchung der vorliegenden Tone bei höheren Temperaturen als 600° wesentliche Veränderungen erfahren mußte. Erst nach Ueberwindung erheblicher apparativer Schwierigkeiten konnten einwandfreie Messungen durchgeführt werden[26]).

Abbildung 3 zeigt den kurvenmäßigen Verlauf der Abbauversuche.

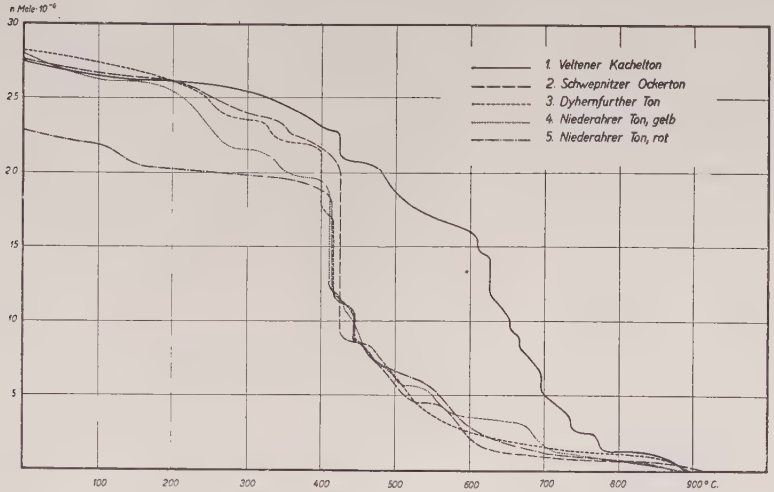

Abb. 3. Tensieudiometrische Abbauversuche.

Gegenüber den Glühverlustkurven ergibt der tensieudiometrische Abbau weitaus klarere Verhältnisse. Nicht nur zeigt sich bei sämtlichen Tonen zwischen 400 und 440° eine sehr deutliche, in Analogie zu den Untersuchungen bei Kaolinen wahrscheinlich auf die Tonsubstanz zurückzuführende Abbaustufe, sondern es zeigt sich auch oberhalb 450° bis etwa 900° eine nahezu stetige Gasabgabe, wie sie ebenfalls in ganz ähnlicher Form die Abbaukurven der Kaoline zeigen.

Schon im Temperaturgebiet unterhalb 400° zeigen sich aber, wenn auch nicht scharf stufenartig ausgeprägt, so doch deutlich innerhalb be-

[23]) G. Calsow, Chem. d. Erde **2**, 1926, 415—441. — H. Boege, ebenda **3**, 1928, 341. — G. Linck und M., ebenda **3**, 1928, 371 und **4**, 1929, 278—458. — H. Jung und M. ebenda, **5**, 1930, 373 und **6**, 1931, 1.

[24]) O. Krause und H. Wöhner, Ber. DKG. **13**, 1932, 485—520.

[25]) G. F. Hüttig, Ztschr. f. anorg. Chem. **114**, 1920, 161—173.

[26]) Bezüglich der sehr schwierigen Versuchsdurchführung, der Berechnungsweise und der tabellarischen Zusammenstellung der Versuchsreihen muß auf die ausführlichen Darlegungen und die Zahlentafeln im Manuskript der Dissertation Heinrich Titze (Breslau 1933) verwiesen werden.

stimmter Temperaturgebiete bei allen Tonen mit Ausnahme des Veltener Kacheltons zwei Zonen verstärkter Wasserabgabe. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß gerade diese reproduzierbaren Unstetigkeiten in der Abbaukurve geeignet sind, Anhaltspunkte für den Bindungszustand anderer hydratischer Verbindungen, besonders der eisenoxydhaltigen, zu geben.

6. Untersuchungen der Farbänderungen.

Nachdem durch den tensieudiometrischen Abbau das Auftreten mehrerer Hydratstufen sichergestellt war, mußte schließlich noch geprüft werden, ob die beim Erhitzen eintretenden deutlich beobachteten Farbänderungen im gleichen Temperaturgebiet eintreten. Denn die Färbungen können, da alle anderen Bestandteile der Tone, Tonsubstanz, Quarz, Feldspat, Glimmer u. a. an sich nicht färbende Erhitzungsprodukte liefern, nur auf Eisenverbindungen zurückgeführt werden. Beim Erhitzen der Tone bestand also die Möglichkeit von Rückschlüssen aus eintretenden Farbumschlägen auf Aenderungen der Bindungsform, unter selbstverständlicher Berücksichtigung der Korngrößenverhältnisse sowie der Tatsache, daß anwesende Humussubstanz die Grundfarbe bei gewöhnlicher Temperatur verdecken kann und erst entfernt werden muß.

Betrachten wir nun die Farbänderungen der Tone beim Erhitzen auf 300 bis 400°, so zeigt sich, daß zwar beim Niederahrer Ton, rot, keine wesentliche Farbänderung erfolgt, daß jedoch besonders die gelbgefärbten, nämlich der Schwepnitzer Ockerton und der Niederahrer Ton, gelb, einen ganz deutlichen Farbumschlag nach rostbraun im Temperaturgebiet von 200 bis 300° aufweisen, den auch der im Rohzustand nur rötlich gefärbte Dyhernfurther Ton, wenn auch in schwächerem Maße, erkennen läßt[27]).

Während die Untersuchung der Farbänderungen während des Erhitzens nur eine summarische Betrachtung der bei den Einzelteilchen bestehenden Reflektions- bzw. Absorptionsverhältnisse gestattet, erlaubt die mikroskopische Untersuchung, den Verteilungsgrad der eisenoxydhaltigen Mineralien im Rohton zu beurteilen und außerdem einen Anhalt für die Ursache der beobachteten Farbänderungen zu erhalten. Deshalb erschien es zweckmäßig, die makroskopisch erkennbaren Farbänderungen auch mikroskopisch zu verfolgen und mit einer Untersuchung der ungebrannten Tone zu verbinden.

Da ein geeignetes Erhitzungsmikroskop, mit dem die Erhitzungsvorgänge vielleicht unmittelbar hätten verfolgt werden können, nicht zur Verfügung stand, wurden die mikroskopischen Untersuchungen an den für sich erhitzten Proben mit einem Gesteinsmikroskop von Leitz vorgenommen[28]).

[27]) Die beobachteten Ergebnisse sind auf einer Uebersichtstafel im Manuskript der Dissertation Heinrich Titze (Breslau 1933), auf die besonders verwiesen wird, ausführlich dargestellt.

[28]) Wegen der außerordentlichen Feinheit der Teilchen mußte hohe, mindestens 300fache Vergrößerung angewendet werden, wobei aber in jedem Falle der Hauptwert auf bei 600facher Vergrößerung zu machende Beobachtungen gelegt wurde.

Unter dem Mikroskop zeigt sich, daß in der Tat der Verteilungsgrad der färbenden eisenoxydhaltigen Mineralien das Farbaussehen der Rohtone stark beeinflußt. Während die Teilchen der gelbfarbigen Tone, des Schwepnitzer Ockertones und des Niederahrer Tons, gelb, ganz gleichmäßig gelb gefärbt erscheinen, erkennt man bei den rotgefärbten Tonen, nämlich dem Dyhernfurther Ton und dem Niederahrer Ton, rot, ausgesprochene Häufungspunkte färbender Stoffe, die scheinbar an der Oberfläche der aggregierten Tonteilchen sitzen.

Hiernach ist mit Sicherheit anzunehmen, daß in dem ersten Fall die färbende Substanz wesentlich feiner, wahrscheinlich in kolloider Verteilung, gleichmäßig in die aggregierten Tonteilchen eingelagert ist, während bei den roten Tonen eine stellenweise Anlagerung gröberer Art an die Tonteilchen stattgefunden hat.

Da die mikroskopische Untersuchung keine Primärteilchen der Tone erkennen läßt, wie ja auch die Röntgenanalyse bei den vorliegenden Materialien keine Interferenzen der Tonsubstanz oder der eisenoxydhaltigen Verbindungen zeigt, ist es jedoch nicht möglich festzustellen, ob eine direkte Einlagerung dieser eisenoxydhaltigen Stoffe in die Tonsubstanzteilchen nach Art einer festen Lösung anzunehmen ist, oder ob eine zwischenkristalline Verteilung vorliegt.

Folgerungen.

Die vorgenommenen Untersuchungen ermöglichen nun tatsächlich für die hier untersuchten Materialien einen Einblick in den Bindungszustand des Eisens, und zwar muß dem Hauptteil des anwesenden Eisenoxyds eine Bindung als Eisenoxydhydrat zugeschrieben werden. Dieses ergibt sich aus Betrachtungen über Entwässerungsversuche natürlicher mineralischer Ferrioxydhydrate.

Nach Untersuchungen von N. S. Kurnakow und E. I. Rhode[29]) ist, wenn diese auch noch durch physikalisch-chemische Versuche gestützt werden müssen, das einzig mögliche definierte Hydrat das Monohydrat $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Diesem entspricht als Mineral der Goethit, dessen Entwässerungsintervall zwischen 200 und 250° C liegt.

Da diese Entwässerungskurven durch Erhitzen bei Atmosphärendruck aufgenommen wurden, ist zu befürchten, daß hierbei nicht alle Hydratstufen erfaßt worden sind. Indessen konnten G. F. Hüttig und H. Garside[30]) bei tensieudiometrischen Abbauversuchen an alternden Eisenhydroxydgelen zwar auch keine anderen definierten Hydrate als das Monohydrat beobachten, nahmen aber an, daß die Alterung von Verbindungen der Zusammensetzung $Fe(OH)_3$ oder $Fe(OH)_3 \cdot H_2O$ ausgeht. Aus isobaren Dampfdruckkurven stellten sie fest, daß bei einem Wasserdampfdruck von 10 mm der Rubinglimmer, welcher in seiner Zusammensetzung ebenfalls dem Monohydrat entspricht, den Hauptteil seines Wassers schon bei 240° C, der Goethit aber erst bei 275° C abgibt.

[29]) N. S. Kurnakow und E. I. Rhode, Ztschr. f. anorg. Chem. **169**, 1928, 57—80.

[30]) G. F. Hüttig und H. Garside, Ztschr. f. anorg. Chem. **179**, 1929, 49—76.

In neuerer Zeit haben nun P. A. Thiessen und R. Köppen[31]) die Verhältnisse im System Eisenoxyd—Wasser durch Aufnahme von p/x- und T/x-Diagrammen an synthetischen Ferrioxydhydraten, welche durch Hydrolyse alkoholischer Ferriäthylatlösungen gewonnen wurden, systematisch untersucht. Sie fanden bei diesen synthetischen Präparaten zwar eine größere Anzahl definierter Hydrate, haben aber in diese Untersuchungen von mineralischen Hydraten nur einen Goethit[32]) und ein Brauneisenerz[33]) einbezogen. Immerhin konnte hierbei als wichtiges neues Ergebnis nachgewiesen werden, daß der Abbau des Goethits vom Einhydrat über das auch bei ihren synthetischen Präparaten aufgefundene Halbhydrat $2Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ging. Das untersuchte Brauneisenerz erwies sich als ein fein verteilter Goethit, der noch Wasser durch Absorption festhielt. Die Goethit-Stufe erschien hier schon bei 230° C, während sie beim natürlichen Goethit erst bei 360° C festgestellt werden konnte. Bei den synthetischen Präparaten lag die dem Einhydrat entsprechende Stufe noch tiefer (bei ca. 100° C), was ja leicht durch Abhängigkeit des Dissoziationsdruckes von der Korngröße erklärt werden kann.

Eine gleichzeitig veröffentlichte Erweiterung der Hüttig'schen Untersuchungen[34]) auf eine Anzahl natürlicher Mineralien, an denen ebenfalls die T/x-Diagramme bei 10 mm H_2O-Druck aufgenommen wurden, brachte wieder nur die Bestätigung, daß das Monohydrat als einzige definierte Verbindung anzunehmen sei, während das überschüssige Wasser zeolithisch gebunden sein soll. Wichtig ist in dieser Untersuchung die Feststellung, daß die geologisch jüngeren Mineralien die Hauptmenge ihres Wassers bereits bei 180° C abgeben, während die Zersetzungstemperaturen der zu den Goethiten gehörenden Mineralien bei 240° C liegen.

Vielleicht lassen weitere Untersuchungen noch andere natürliche definierte Eisenoxydhydrate nachweisen; denn von O. Ruff[35]) wurde schon früher durch Erhitzen des roten gallertigen Ferrioxydhydrates bei höherem Druck das Entstehen der Hydrate $2Fe_2O_3 \cdot 1H_2O$ und $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ beobachtet. Indessen wird die Existenz eines Halbhydrates von H. Schwiersch[36]) auf Grund neuerer Untersuchungen nachdrücklich bestritten.

Als sicher kann aus diesen Untersuchungen gefolgert werden, daß die Entwässerung aller hochwasserhaltigen natürlichen Eisenoxydhydrate zunächst über die Monohydratstufe geht, und daß diese unter den Bedingungen des isobaren Abbaus je nach dem Verteilungsgrad zwischen 100° und 300° C auftreten kann. Der weitere Abbau geht dann über eine weitere Stufe zum Eisen(III)oxyd. Ob diese einem definierten Hydrat entspricht, mag hier dahingestellt bleiben.

[31]) P. A. Thiessen und R. Köppen, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **189**, 1930, 113—136.
[32]) Von Oberkirchen (Pfalz).
[33]) Von Saalfeld.
[34]) G. F. Hüttig und A. Zoerner, Ztschr. f. Elektrochemie **36**, 1930, 259—268.
[35]) O. Ruff, Ber. **34**, 1901, 3417—3430.
[36]) H. Schwiersch, Chemie der Erde **8**, 1933, 252—315.

Betrachten wir nun die tensieudiometrischen Abbaukurven bei Temperaturen unterhalb 400° C, so können wir bei dem Niederahrer Ton, gelb, dem Dyhernfurther Ton und dem Schwepnitzer Ockerton zwei deutliche Hydratstufen, nämlich zwischen 200° und 300° C und zwischen 300° und 400° C erkennen, die bei dem Veltener Kachelton, welcher den geringsten Eisenoxydgehalt aufweist, nur noch andeutungsweise vorhanden sind. Der Niederahrer Ton, rot, zeigt eine Stufe zwischen 120° und 150° C.

Durch das Auftreten dieser beiden Dehydratationsstufen ist nach den oben mitgeteilten Untersuchungsergebnissen für reine Eisenoxydhydrate für die hier untersuchten Tone wahrscheinlich gemacht, daß in ihnen das Eisenoxyd als Oxydhydrat in hervorragendem Mengenanteil vorliegt, dessen Wassergehalt offenbar größer ist, als dem Monohydrat $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ entspricht.

Die Verschiebung der ersten Hydratstufe beim Niederahrer Ton, rot, zu niederen Temperaturen kann entweder als Korngrößeneffekt gedeutet werden, oder es muß angenommen werden, daß bei dem Niederahrer Ton, gelb, beim Dyhernfurther Ton und beim Schwepnitzer Ockerton die Wasserabgabe durch äußere Umstände, z. B. durch Einlagerung des Eisenoxydhydrates in das Innere der Tonsubstanzteilchen verzögert wird. Dieser Schluß kann aber auch noch auf andere Weise bestätigt werden.

N. S. Kurnakow und E. I. Rhode[37]) zeigten, daß bei Goethiten, Limoniten und Brauneisenerzen die Zersetzung des Monohydrates von einer Aenderung der gelben Farbe der gepulverten Ausgangssubstanz in rot begleitet ist, und ebenso haben L. Wöhler und C. Condrea[38]) festgestellt, daß beim Erhitzen wasserhaltigen Eisenoxyds die Farbe sich schon oberhalb 250° C von rotgelb über braun nach violettrot ändert.

Die vorliegenden gelben Tone, in geringerem Maße auch der Dyhernfurther Ton, zeigen aber beim Erhitzen genau den gleichen Farbumschlag bei den gleichen Temperaturen, wie er an natürlichen Eisenoxydhydraten beobachtet werden konnte.

Auf Grund dieser Betrachtungen gewinnen nun auch die oben beschriebenen Versuche, den Glühverlustrest aufzuklären, neue Bedeutung. Bei Umrechnung der Kohlensäure organischer Herkunft bzw. des als Kohlenstoff betrachteten Abbaurestes auf Humussäure und Verminderung des Glühverlustrestes um diesen Betrag ergibt sich eine Wassermenge, die zum salzsäurelöslichen Eisenoxyd in folgenden Verhältnissen steht:

		1	2	3	4	5
Unter Berücksichtigung der Verbrennung . .	1 Fe_2O_3	3,8	5,2	3,8	2,0	0,6 H_2O
Unter Berücksichtigung des Abbaurestes . .	1 Fe_2O_3	5,0	5,4	4,5	1,5	1,3 H_2O

[37]) N. S. Kurnakow und E. I. Rhode, a. a. O.

[38]) L. Wöhler und C. Condrea, Ztschr. f. angew. Chem. **21**, 1908, 481—486.

Wenn auch beide Reihen nicht absolut die gleichen Verhältnisse zeigen, so ist doch unverkennbar, daß in beiden der gleiche Gang festzustellen ist. Bemerkenswert ist, daß trotz seines größten Eisengehaltes der Niederahrer Ton, rot, rechnungsmäßig am wenigsten Wasser für das Eisenoxyd verfügbar hat, in Parallele zu dem tensieudiometrischen Abbau, der für die Abgabe des Hydratwassers offenbar auch den kleinsten Effekt aufzeigt.

Im übrigen erklären die mikroskopischen Feststellungen bezüglich des Verteilungsgrades der Eisenoxydhydrate bei den gelben und roten Tonen auch auf einfache Weise, aus welchem Grunde bei dem Niederahrer Ton, rot, die Monohydratstufe bereits bei 150° C auftritt, während sie bei den übrigen Tonen erst ungefähr 100° später erscheint: Durch die Einlagerung des Eisenoxydhydrates in das Innere der Tonsubstanzteilchen kann sehr leicht die Diffusion des beim Zerfall entstehenden Wasserdampfes gehindert werden, während bei dem an die Tonsubstanzteilchen angelagerten Eisenoxydhydrat die Zersetzung weniger gehindert ist.[39])

Aus den Versuchen geht schließlich noch hervor, daß nicht mit unbedingter Sicherheit eine konstitutionelle Bindung des Eisenoxyds in der Tonsubstanz oder gar eine chemisch definierte Eisensubstanz angenommen werden muß. Die Tatsache, daß an erhitzten Tonproben[40]) eine Parallelität der Löslichkeit von Tonerde und Eisenoxyd festgestellt werden konnte, läßt auch folgende Deutung zu: Erst nachdem die Anhäufungen von Primärteilchen des Tones durch die beim Erhitzen erfolgende Wasserabgabe aufgelockert werden, kann das Lösungsmittel das vorher geschützte, weil innerhalb der Tonsubstanzaggregate befindliche Eisenoxyd angreifen. In der Tat kann eine zunehmende Zerklüftung und auch Aufspaltung der ehemaligen Tonsubstanzteilchen unter dem Mikroskop zwischen 400 und 500° C beobachtet werden. Hiermit verliert aber die aus den Lösungsversuchen gefolgerte konstitutionelle Bindung des Eisenoxyds in der Tonsubstanz ihre stärkste Stütze.

Zusammenfassung.

Zur Feststellung des Bindungszustandes ihres Eisenoxyds wurden 5 Tone mit verschiedenem Eisenoxydgehalt und verschiedener Färbung untersucht.

Nachdem röntgenographische, chemische und thermische Untersuchungen keine brauchbaren Aufschlüsse ergaben, zeigten tensieudiometrische Abbauversuche und Farbänderungen das Auftreten zweier Dehydratationsstufen im Temperaturgebiet bis 400°, woraus sich in Uebereinstimmung mit Untersuchungen an natürlichen Eisenoxydhydraten

[39]) Es sei dahingestellt, auf welche Weise der verschiedene Verteilungsgrad der Eisenoxydhydrateinlagerungen zustandegekommen ist. Möglicherweise haben die gelben Tone ihren Eisenoxydgehalt aus dem Ursprungsgestein mitgeführt, während die roten Tone im Verlaufe des natürlichen Schlämmprozesses oder auf sekundärer Lagerstätte verunreinigt wurden. Andererseits kann Flockung bei verschiedenen ph die Ursache der verschiedenartigen Verteilung des Eisenoxydhydrates sein. Natürlich sind auch beide Möglichkeiten gleichzeitig gegeben, was bei den roten Tonen im allgemeinen der Fall sein dürfte.

[40]) G. Keppeler, a. a. O., B. Neumann und S. Kober, a. a. O.

ergibt, daß das Eisenoxyd der untersuchten Tone im wesentlichen in Form von Oxydhydraten vorliegen muß.

Aus mikroskopischen Untersuchungen der Tone ist zu folgern, daß der verschiedene Verteilungsgrad des Eisenoxydhydrats die Ursache ihrer Färbungsunterschiede ist.

Das mehrfach beschriebene, mit dem der Tonerde parallel gehende Ansteigen der Salzsäurelöslichkeit des Eisenoxyds beim Erhitzen ist nicht unbedingt auf eine konstitutionelle Bindung des Eisenoxyds in der Tonsubstanz zurückzuführen. Vielmehr läßt es sich auch durch Löslichkeitshinderung infolge feinster Verteilung innerhalb von Tonteilchenanhäufungen verständlich machen; hierdurch würde die bisherige Annahme einer der Tonsubstanz analogen Eisensubstanz hinfällig.

Der Einfluß des Eisenoxyds auf die Sinterung keramischer Tone.

Beiträge zur Kenntnis der Sinterungsvorgänge und der Konstitution keramischer Massen VIII.

Auf die Bedeutung einer Untersuchung des Einflusses des Eisenoxyds auf das Sinterungsverhalten der Tone ist bereits an anderer Stelle[1]) hingewiesen worden. Dieser Einfluß des Eisenoxyds muß sich naturgemäß einmal in den Veränderungen gewisser keramischer Eigenschaften im Verlaufe des Brennprozesses äußerlich andeuten, andererseits muß er auch eine Aenderung der Aufbauverhältnisse des gebrannten Produktes, also der Strukturverhältnisse, bewirken. Um nun diese Aenderungen systematisch festzulegen, mußten die beim Erhitzen der Materialien eintretenden Aenderungen, am zweckmäßigsten in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur, messend verfolgt werden.

Das Programm für eine solche systematische Untersuchung lag nach den bekannten Beobachtungen über die Einflüsse der übrigen Begleitmineralien nahe. Indessen mußte hierbei auf den Verteilungszustand der Eisenverbindungen Rücksicht genommen werden; denn dieser beeinflußt nicht nur, wie schon H. Seger feststellte, die beim Brennen auftretende Färbung als solche, sondern auch ihre Gleichmäßigkeit.

Im folgenden soll über diese Untersuchung berichtet werden, an die sich dann eine Diskussion der aus den Versuchsergebnissen zu ziehenden Folgerungen anschließen wird.

[1]) O. Krause und H. Titze, Berichte DKG. **14**, 1933, 493—507.

Experimenteller Teil.

Für die Untersuchung gelangten die gleichen 5 Tone verschiedenen Eisengehalts und verschiedener Färbung zur Anwendung, die zur Aufklärung des Bindungszustandes des Eisenoxyds gedient hatten, nämlich[2])

1. Veltener Kachelton,
2. Schwepnitzer Ockerton,
3. Dyhernfurther Ton,
4. Niederahrer Ton, gelb,
5. Niederahrer Ton, rot.

Für die Versuche wurden aus diesen Tonen zylindrische Probekörper gleichen Durchmessers und gleicher Höhe hergestellt. Die aus der Strangpresse gezogenen Tonstränge von 20 mm Durchmesser wurden luftgetrocknet und zwecks Erhöhung der Trockenbruchfestigkeit bei der folgenden Verarbeitung im Trockenschrank bei 120° getrocknet, in Zylinder von etwa 25 mm Höhe zersägt, die dann sorgfältig planparallel bis auf eine dem Durchmesser gleiche Höhe abgeschliffen wurden.

Je 20 Probekörper wurden bei verschiedenen, um je 100° steigenden Temperaturen während zweier Stunden erhitzt. Bis 1000° erfolgte das Brennen in einer elektrisch beheizten Muffel, oberhalb 1000° in einem gasbefeuerten Meker-Muffelofen. Da aus bekannten Gründen der Charakter der Atmosphäre von sehr großem Einfluß auf die zu beobachtenden Wirkungen ist, wurde bei den Versuchen stets auf Luftüberschuß geachtet, die Ofenatmosphäre also oxydierend gehalten. Absichtlich wurden so Verhältnisse geschaffen, wie sie zum mindesten die praktische Keramik, sofern sie nicht wie die Porzellanindustrie auf die Ferrostufe des Eisens in ihren Erzeugnissen Wert legt, in der überwiegenden Mehrzahl aller Fälle anstrebt.

a) Veränderungen keramisch wichtiger Eigenschaften.

Typische Sinterungsmerkmale sind Schwindung, Porositäts- und Festigkeitsverhältnisse, zu denen dann noch die auf die chemische Zusammensetzung zurückzuführenden Schmelzwirkungen treten. Die folgenden Darlegungen enthalten demzufolge die Veränderungen dieser Verhältnisse mit der Brenntemperatur.

1. Schwindung.

Die Schwindung wurde an den gebrannten zylindrischen Probekörpern durch Messung ihrer Durchmesser ermittelt und ist in Abbildung 1 graphisch dargestellt.

Sieht man von der Trockenschwindung ab, welche durch den verschiedenen Anmachwasserbedarf beeinflußt wird, so zeigen sämtliche Tone im Temperaturgebiet von 200 bis 700° keine Veränderung der Brennschwindung. Den frühesten Schwindungsbeginn besitzen der Niederahrer Ton, gelb, und der Dyhernfurther Ton bei 700°, während die Schwindung bei den übrigen Tonen erst oberhalb 900° deutlich einsetzt. Die Schwindung erreicht ihren höchsten Wert bei den erstgenannten Tonen bei 1000 , bei den letzten, mit

[2]) Bezüglich Lieferfirma, chemischer Zusammensetzung und Korngrößencharakteristik vergl. O. Krause und H. Titze, a. a. O.

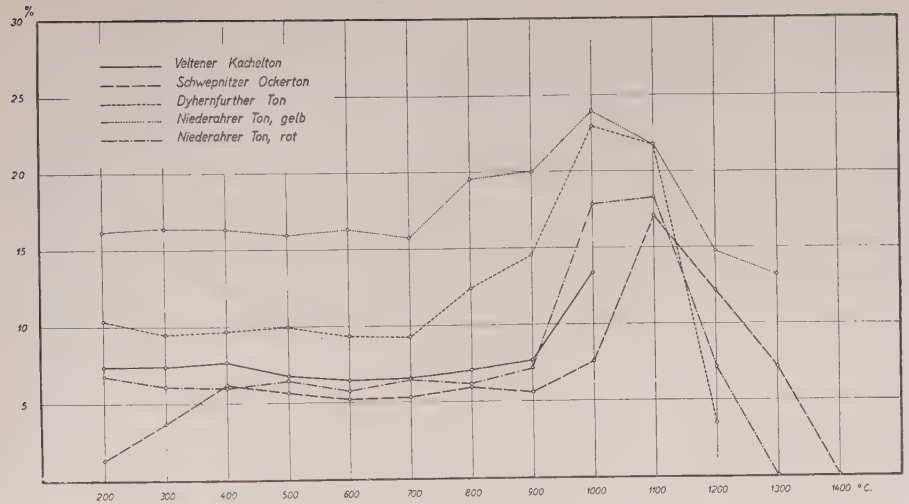

Abb. 1. Schwindung in Abhängigkeit von der Brenntemperatur.

Ausnahme des Veltener Kacheltons, der schon kurz nach 1000° schmilzt, erst bei 1100°. Es erfolgt dann bei hohen Temperaturen ein mehr oder weniger schnelles Wachsen der Probekörper, welches jedoch kein echtes Wachsen ist, sondern durch Vergrößerung der Porosität verursacht wird.

2. Porosität.

Aus den entsprechend den Richtlinien der Deutschen Keramischen Gesellschaft vorgenommenen Doppelbestimmungen des Wasseraufnahmevermögens, des Gewichtsverlusts der wassergesättigten Körper in Wasser, sowie aus dem spezifischen Gewicht bei der jeweiligen Brenntemperatur wurden in der üblichen Weise scheinbare und wahre Porosität bestimmt. Die scheinbare Porosität erfaßt nur den Raum der offenen Poren, während die wahre Porosität den Gesamtporenraum, also die offenen und die geschlossenen Poren, angibt. Die Abbildung 2 enthält die ermittelten Werte der scheinbaren Porosität, die Abbildung 3 die der wahren Porosität in graphischer Darstellung.

Veltener Kachelton und Schwepnitzer Ockerton zeigen im Temperaturgebiet von 500 bis 900° eine stetige Zunahme der Porosität, während der Dyhernfurther Ton im gleichen Temperaturgebiet eine stetige Abnahme erleidet. Der Niederahrer Ton, gelb, erreicht sein Porositätsmaximum schon bei 800°, während der Niederahrer Ton, rot, Schwankungen in der Porosität zeigt. Im Temperaturgebiet oberhalb des Porositätsmaximums tritt meist schon innerhalb von 100° eine außerordentlich starke Abnahme der scheinbaren Porosität bis fast auf Null auf, während naturgemäß die wahre Porosität, die ja die geschlossenen Poren mit erfaßt, noch den tatsächlich vorhandenen inneren Porenraum erkennen läßt.

Es erscheint nun sehr wichtig, daß, abgesehen vom Dyhernfurther Ton, der eine Zunahme auch der scheinbaren Porosität zeigt, und von dem

Veltener Kachelton, der infolge Schmelzerscheinungen oberhalb 1000° ausscheidet, die übrigen Tone sich hinsichtlich der scheinbaren Porosität in der Nähe des Nullpunktes bewegen, daß aber andererseits bei diesen Tonen die wahre Porosität eine ebenso starke Zunahme erfährt, wie vorher eine Abnahme erfolgte.

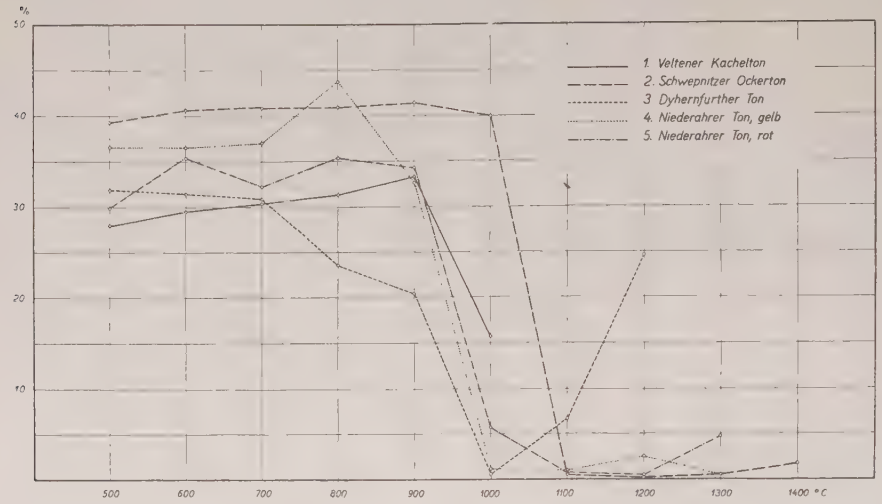

Abb. 2. Scheinbare Porosität in Abhängigkeit von der Brenntemperatur.

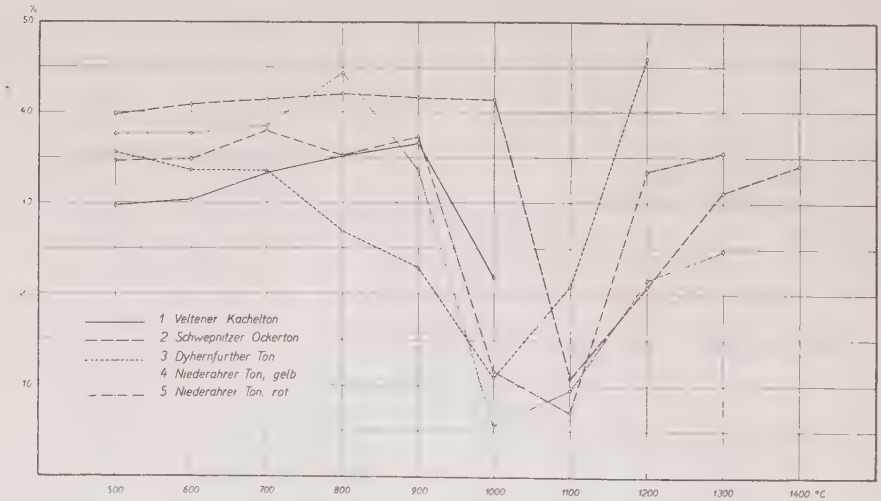

Abb. 3. Wahre Porosität in Abhängigkeit von der Brenntemperatur.

3. Druckfestigkeit.

Die bei niederen Temperaturen gebrannten zylindrischen und planparallel geschliffenen Probekörper wurden der Prüfung ihrer Druckfestig-

keiten mittels einer Hebelapparatur unterworfen, bei der durch Schrotzulauf kontinuierliche Belastungssteigerung erfolgte. Die bei höheren Temperaturen gebrannten Körper erforderten die Anwendung einer Spindelpresse mit Oelübertragung.

Da die Mehrzahl der Einzelwerte in der bei keramischen Materialien durchaus üblichen Weise ziemlich stark streuten, wurden von je 20 Messungen in Anlehnung an ein ähnliches Vorgehen von O. Ruff, K. Friedrich und E. Ascher[3]) nur die 10 höchsten Werte benutzt und aus ihnen der Mittelwert errechnet. Dieses Verfahren erscheint bei der Prüfung keramischer Massen durchaus zulässig, da bei der dort üblichen Verformung leicht festigkeitsvermindernde Formfehler auftreten. Abbildung 4 zeigt die so errechneten Mittelwerte der Druckfestigkeit in graphischer Darstellung.

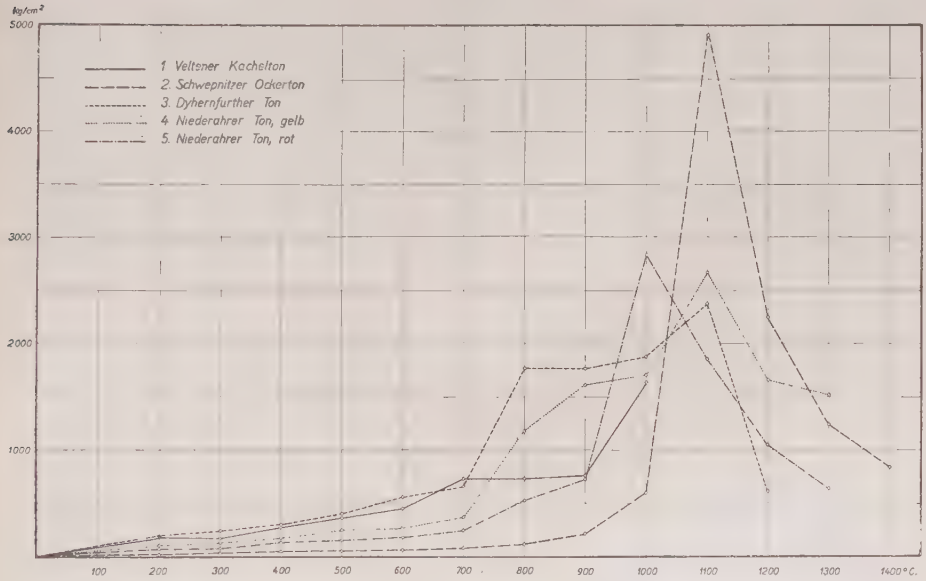

Abb. 4. Druckfestigkeit in Abhängigkeit von der Brenntemperatur.

Die Probekörper sämtlicher Tone lassen bis zu 700° nur eine schwache, wenn auch stetige Verfestigung erkennen. Oberhalb 700° tritt, wenn man wieder von dem Veltener Kachelton absieht, ein deutlicher Festigkeitsanstieg ein, der beim Dyhernfurther Ton und beim Niederahrer Ton, gelb, sofort oberhalb 700° einsetzt, während beim Schwepnitzer Ockerton und Niederahrer Ton, rot, erst oberhalb 1000° bzw. 900° der steilste Anstieg und zwar sofort bis zum bei 1100 bzw. 1000° eintretenden Festigkeitsmaximum führt; bei den erstgenannten ist der Anstieg weniger steil und erstreckt sich über mehrere 100° bis zum Festigkeitsmaximum bei 1100°.

[3]) O. Ruff, K. Friedrich und E. Ascher, Ztschr. angew. Chem. **43**, 1930, 1082..

Bei höheren Temperaturen tritt dann wieder eine stetige Abnahme auf, die scheinbar in gleicher Steilheit vor sich geht wie vorher die Zunahme.

4. Sinterungspunkt und Schmelzpunkt.

Errechnet man aus der chemischen Analyse die Segerformel der einzelnen Tone und vergleicht diese Formel mit der der Normalsegerformel, so lassen sich aus diesen Vergleichen gewisse Schlüsse auf die zu erwartenden Schmelztemperaturen ziehen. Tabelle 1 enthält die Gegenüberstellung stimmten, woraus sich ergibt, daß im wesentlichen die Schätzungen durch das Experiment bestätigt werden. Bezeichnet man als Sinterungstemperatur

Tabelle 1.

Material	Segerkegel-schmelzpunkt		Sinterungs-beginn	Sinterungs-ende	Schmelz-punkt
	geschätzt	bestimmt			
	SK	SK	° C	° C	° C
1. Veltener Kachelton	—	6/7	ca. 900	—	ca. 1200
2. Schwepnitzer Ockerton	16/18	17/18	„ 1000	ca. 1100	„ 1500
3. Dyhernfurther Ton	13/15	10	„ 700	„ 1000	„ 1300
4. Niederahrer Ton, gelb	13/15	13/14	„ 800	„ 1000	„ 1400
5. Niederahrer Ton, rot	14/16	14/15	„ 900	„ 1000	„ 1420

bzw. Sinterungsende die Temperatur, bei der das Wasseraufnahmevermögen dieser geschätzten Segerkegelschmelzpunkte mit den experimentell be-2% unterschreitet, so lassen sich bezüglich des eigentlichen Sinterungsintervalls für die einzelnen Tone ganz charakteristische Aussagen machen, und zwar zeigt ein Vergleich der Temperatur des Sinterungsbeginns und der des Sinterungsendes, daß bei dem Schwepnitzer Ockerton die Verdichtung fast plötzlich erfolgt, während für die Niederahrer Tone, gelb und rot, wenigstens 200°, für den Dyhernfurther Ton sogar fast 300° zur Verfügung stehen, daß jedoch für den Veltener Kachelton eine eigentliche Sinterungstemperatur überhaupt nicht zu beobachten ist, sondern daß die Verdichtung bereits von energischen Schmelzerscheinungen begleitet wird. Ist schon dieses Intervall zwischen Sinterungsbeginn und Sinterungsende für die Praxis von Wichtigkeit, so noch viel mehr das zwischen Sinterungspunkt und Schmelzpunkt, da dieses ja letzten Endes zu erkennen gibt, in welchem Maße ein Material Schwankungen der Garbrandtemperatur zu ertragen vermag. Hier ergibt sich interessanterweise, daß von den untersuchten Tonen offenbar am brennunempfindlichsten die Niederahrer Tone, gelb und rot, sowie der Schwepnitzer Ockerton sind, während der Dyhernfurther Ton weniger leicht zu handhaben ist.

b) Strukturelle Veränderungen.

Für die strukturellen Veränderungen, die während des Brennprozesses eintreten, sind maßgeblich sowohl Art und Weise der Wasserabgabe beim Erhitzen der Tone als auch Aenderungen des spezifischen Gewichts, da sich in diesen in besonders prägnanter Form Neubildungen und Umwandlungen kristalliner Bestandteile wie auch das Auftreten glasiger Phase ausdrücken.

Zu Röntgenuntersuchungen, die in besonders einfacher Weise Aenderungen des Kristallbaus erkennen lassen, treten zweckmäßigerweise noch optische Untersuchungen makro- und mikroskopischer Art besonders hinsichtlich der Farbveränderungen hinzu, über welche Untersuchungen im folgenden berichtet wird.

1. Tensieudiometrische Abbauversuche,

über die an anderer Stelle[4]) schon ausführlich berichtet wurde, zeigen in ihrem Kurvenverlauf die charakteristischen Merkmale der Wasserabgabe sowohl von Eisenoxydhydraten wie der Tonsubstanz und lassen bei dem kalkreichen Veltener Kachelton auch die Abgabe karbonatischer Kohlensäure erkennen. Der Verlauf der Entwässerung oberhalb 450° deutet bei diesen Tonen auf eine zeolithische Wasserabgabe hin, obwohl im weiteren Verlauf dieser Kurven sich Unstetigkeiten beobachten lassen, für die eine Erklärung nicht ohne weiteres gegeben ist.

2. Spezifisches Gewicht.

Dieses wurde, wie üblich, nach den Richtlinien der Deutschen Keramischen Gesellschaft pyknometrisch an fein gepulvertem Material bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind graphisch in Abbildung 5 wiedergegeben.

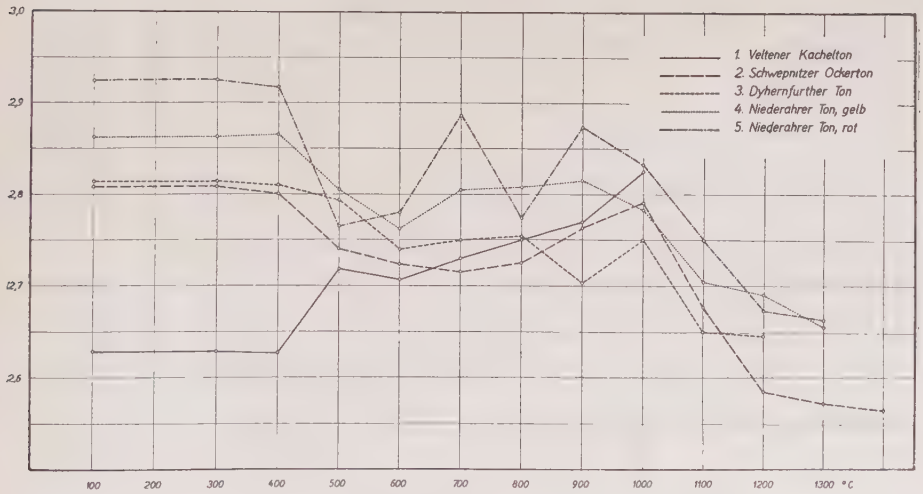

Abb. 5. Spezifisches Gewicht in der Abhängigkeit von der Brenntemperatur.

[4]) O. Krause und H. Titze, a. a. O.

Das spezifische Gewicht der auf 400° erhitzten Tone unterscheidet sich nicht von dem bei 100° ermittelten. Wird zunächst von dem sehr kalkreichen Veltener Kachelton abgesehen, so ist festzustellen, daß zwischen 400 und 500° bei allen Materialien ein Abfallen des spezifischen Gewichts eintritt, welches sich für den Schwepnitzer Ockerton bis 700°, den Dyhernfurther und den Niederahrer Ton, gelb, bis 600° fortsetzt, während der Ton von Niederahr, rot, zwischen 500 und 600° eine geringe Zunahme des spezifischen Gewichts erfährt. Im allgemeinen tritt für sämtliche Tone mit Ausnahme des Niederahrer Tons, rot, der bei 700° sein Maximum besitzt, ein Ansteigen des spezifischen Gewichts ein, welches nach gewissen Schwankungen in jedem Falle über ein Maximum geht und oberhalb 1000° in mehr oder weniger starkem Maße abnimmt. Es wurde bei diesen Untersuchungen der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse besondere Aufmerksamkeit zugewandt, die auch in jedem Falle das tatsächliche Vorliegen des eigentümlichen Kurvenverlaufs ergab.

3. Röntgenographische Untersuchungen.

Die Röntgenaufnahmen wurden nach der Debye-Scherrer-Methode unter Verwendung nahezu monochromatischer Eisenstrahlung hergestellt, die zwecks weitgehender Ausschaltung der β-Interferenzen durch doppeltes Manganfilter filtriert wurde. Bei einer 3—4 stündigen Belichtungszeit bei 10 mA und 34 kV wurden die Aufnahmen in Siemens-Kameras mit etwa 58 mm Durchmesser vorgenommen, und zwar wurde für jede Aufnahmeserie die gleiche Kamera verwendet.

Bei der Auswertung wurden die gemessenen Interferenzen auf die des in allen Materialien vorhandenen Quarzes bezogen. Die folgende Abbildung 6 zeigt die gemessenen Interferenzen, die hinsichtlich ihrer Intensität durch die Strichlänge charakterisiert sind. Es genügte die Wiedergabe der Aufnahmen, die von den bei 100°, 700° und der höchsten vor Eintritt des Schmelzens noch erreichbaren Temperaturen gebrannten Tonproben hergestellt sind. Selbstverständlich sind auch sämtliche anderen Brennproben und ebenso die Produkte des tensieudiometrischen Abbaus auf ihre kristalline Zusammensetzung röntgenographisch untersucht worden. Da sich aber die Ergebnisse der umfangreichen Untersuchungen mit denen der Auswahl der hier graphisch dargestellten Aufnahmen vollkommen deckten, konnte auf ihre Wiedergabe verzichtet werden.

Die Abbildung enthält ferner die Röntgenaufnahme einer Anzahl kristalliner Materialien, deren Anwesenheit in den hier untersuchten Tonen vermutet wurde.

Bei sämtlichen nicht erhitzten Materialien finden sich keine anderen Interferenzen als die des Quarzes, zu denen bei dem kalkreichen Veltener Kachelton noch einige dem Calciumkarbonat zuzuordnende Debye-Linien hinzutreten. Auch bei einer Brenntemperatur von 700° zeigen die Röntgenbilder nur den gleichen Befund und lassen infolge der durch den Glühverlust erhöhten Konzentration an kristallisierten Bestandteilen weitere Quarzinterferenzen sowie eine Verstärkung der Linienintensitäten erkennen. Interessant ist, daß die Calciumkarbonatinterferenzen des Veltener Kachelton in diesem Temperaturgebiet bereits verschwunden sind.

Betrachtet man nun die Diagramme aller Tone mit Ausnahme des Veltener Kacheltons, so erkennt man weitgehende Uebereinstimmung des Kristallbaus aller Materialien. Es ist gegenüber der Brenntemperatur von 700° eine völlige Veränderung des Linienbildes eingetreten, und es zeigen

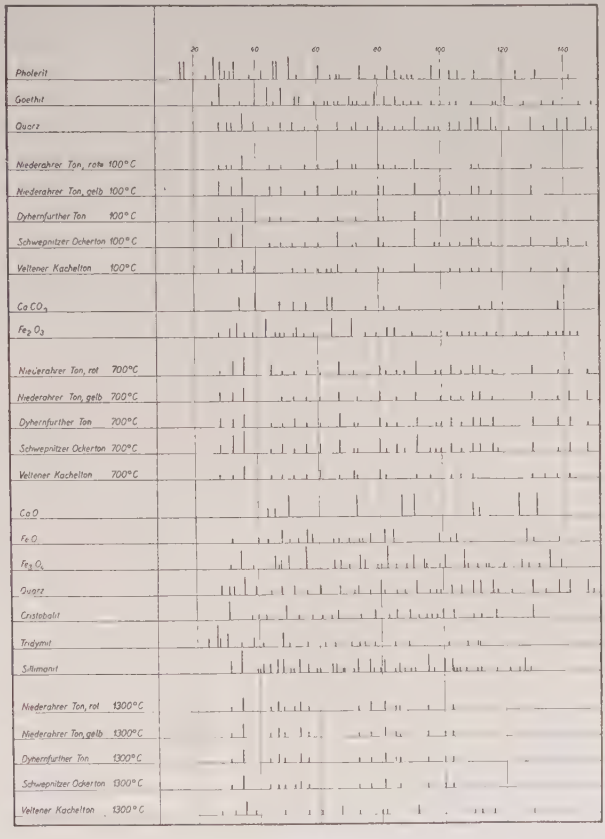

Abb. 6. Röntgenogramme der auf verschiedene Temperaturen gebrannten Tone.

sich Diagramme, deren Linien in der Lage mit den intensivsten Interferenzen des Sillimanits bzw. Mullits weitgehend übereinstimmen.

Diese Diagramme zeigen aber ferner, daß Quarz und dessen Umwandlungsprodukte Cristobalit oder Tridymit in den Materialien nicht vorliegen, genau so wenig wie Oxyde des Eisens oder ihre kristallinen Reaktionsprodukte mit anderen Bestandteilen der Tone.

4. Optische Untersuchungen.

Die Untersuchungen makro- und mikroskopischer Art bezüglich der Farbveränderungen und der Verteilung der eisenoxydhaltigen Verbindungen

im Ton sind so außerordentlich umfangreich, daß an dieser Stelle nur ein Ueberblick[5]) über die Ergebnisse gegeben werden kann.

An anderer Stelle[6]) ist bereits ausgeführt worden, daß die Eisenoxydhydrate der Tone die gleichen Dehydratationsstufen zeigen, wie sie bei natürlichen Eisenoxydhydraten beobachtet werden, und daß auch beim Erhitzen dieser Tone auf 200 und 300° die gleichen Farbumschläge von gelb nach rot beim Schwepnitzer Ockerton und beim Niederahrer Ton, gelb, sowie auch beim Dyhernfurther Ton auftreten. Der rote Farbton findet nun bei weiterem Erhitzen auf 300 bis 400° eine Vertiefung, und bei 500° ist bei allen Tonen eine Farbänderung in ein rötliches Braun festzustellen, das bis zu Temperaturen von 900° eine gleichmäßige leichte Aufhellung erfährt. Oberhalb 1000° erfolgt wieder eine Farbänderung nach rotbraun, die dann in grauviolett und schließlich in grau übergeht.

Im Gegensatz zu den übrigen Tonen erfährt der Schwepnitzer Ockerton von 1100° an eine leichte Aufhellung. Bei dem kalkreichen und eisenarmen Veltener Kachelton sind die Farbänderungen verdeckt. Es kann als Besonderheit nur festgestellt werden, daß eine verhältnismäßig starke, auch unter dem Mikroskop wahrnehmbare Aufhellung eintritt.

5. Untersuchungen mit dem Stufenphotometer.

Wie erwähnt, müssen in Anbetracht der an sich nicht färbenden Erhitzungsprodukte der Tonbestandteile die färbenden Wirkungen den eisenoxydhaltigen Verbindungen zugeschrieben werden, deren Zersetzungsprodukte bei höheren Temperaturen in erster Linie Eisenoxyde sind.

Eine genaue Messung des Schwarz-, Weiß- und Vollfarbgehaltes, wie sie Wi. Ostwald[7]) lehrte, müßte es ermöglichen, die mit dem Auge erkennbaren Farbänderungen quantitativ festzulegen. Indessen wäre mit diesen Festlegungen an sich wenig gewonnen, denn direkte quantitative Beziehungen zwischen dieser Charakteristik und dem Eisengehalt sind zunächst unwahrscheinlich, insofern als die Korngröße der Tonteilchen ebenso wie der Verteilungszustand des Eisenoxyds, auch die Oberflächenbeschaffenheit der Probe eine unkontrollierbare Beeinflussung der Farbmessung annehmen lassen.

Um aber wenigstens bei den einzelnen Tonen genauere Feststellungen ihrer Veränderungen beim Brennen zu machen, wurde der Schwarzgehalt in Abhängigkeit von der Brenntemperatur gemessen. Es erschien dies zulässig, da ja beim Brennen Eisenoxyde zu vermuten waren, die nach Messungen von W. Einsporn[8]) einen verhältnismäßig hohen Schwarzgehalt erwarten ließen.

Für die Messungen stand ein Pulfrichsches Stufenphotometer der Fa. C. Zeiss, Jena, mit allem Zubehör zur Verfügung.

---

[5]) Bezüglich der Einzelheiten der Untersuchung muß auf die im Manuskript der Dissertation Heinrich Titze, Breslau 1933, wiedergegebene Uebersichtstafel verwiesen werden.

[6]) O. Krause und H. Titze, a. a. O.

[7]) Wi. Ostwald, Physikalische Farbenlehre, Leipzig 1919.

[8]) W. Einsporn, Dissertation, Breslau 1932, 34/35.

Abbildung 7 zeigt nun, in welcher Weise sich der Schwarzgehalt der Tone beim Erhitzen ändert.[9])

Es zeigt sich, daß — abgesehen von dem Veltener Kachelton, bei dem die Ergebnisse durch den hohen Kalkgehalt beeinträchtigt werden — oberhalb 500° bis zu 900° die Schwarzgehaltskurven nicht nur innerhalb der Fehlergrenzen parallel verlaufen, sondern daß in ihrer Lage eine direkte Abhängigkeit nach steigendem Eisenoxydgehalt erkennbar ist.

Oberhalb 900° zeigt sich bei allen Tonen ein erhebliches Ansteigen der Schwarzgehaltskurven, das beim Schwepnitzer Ockerton ein Maximum durchschreitet, während bei dem Dyhernfurther und dem Niederahrer Ton, gelb, ein solches nur vermutet werden kann, weil die Schmelzung den Kurvenzug unterbricht.

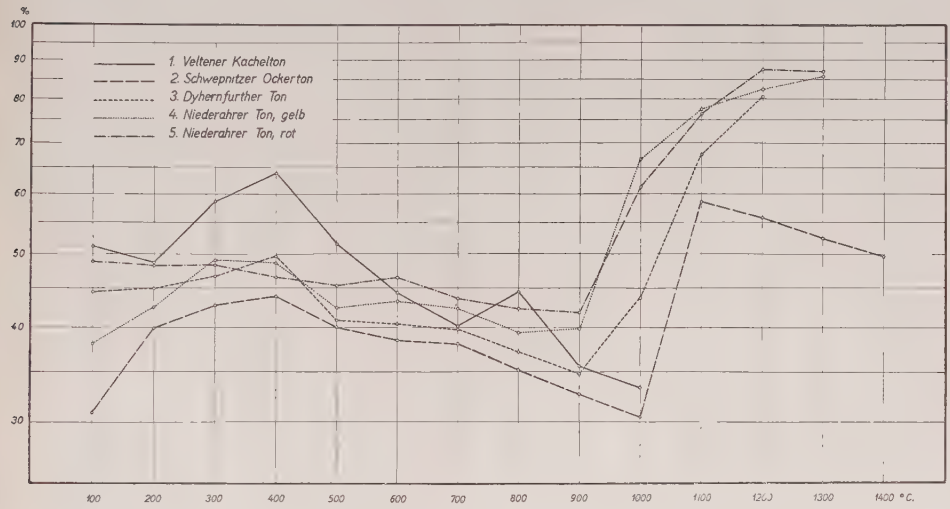

Abb. 7. Der Schwarzgehalt in Abhängigkeit von der Brenntemperatur.

Es fragt sich nun, wie in dem vergleichbaren Temperaturintervall zwischen 500 und 900°, in dem sich die Parallelität der Schwarzgehaltskurven und eine direkte Anordnung nach dem Eisenoxydgehalt gezeigt hatte, die Eisenoxydkonzentration den Schwarzgehalt der geglühten Tone beeinflußt.

In Abbildung 8 ist für die Temperaturen 500, 600, 700, 800 und 900° die Abhängigkeit des Schwarzgehaltes

a) vom Eisenoxydgehalt der chemischen Analyse mit — — —

b) von dem infolge des Glühverlustes erhöhten Eisenoxydgehalt mit .....

c) von dem bei der rationellen Analyse löslichen Eisenoxyd mit ———

aufgetragen.

[9]) In den folgenden graphischen Darstellungen ist der Schwarzgehalt in logarithmischem Maßstab dargestellt. Dies ist an sich nicht völlig richtig, weil die am Stufenphotometer abgelesenen Werte einer Form $y = f(\sqrt{x})$ entsprechen. Indessen folgen wir hier einer häufig geübten Praxis (s. z. B. W. Einsporn a. a. O., 21/22), die die logarithmische als der quadratischen Darstellungsweise stark angenähert bevorzugt.

Es zeigt sich bei der Glühtemperatur der rationellen Analyse (700° C) eine annähernd lineare Abhängigkeit des Schwarzgehaltes von dem bei der rationellen Analyse in Salzsäure löslichen Eisenoxyd. Für den bei der chemischen Analyse festgestellten Eisenoxydgehalt gilt dies jedoch nicht. Bei 800 und 900° C bleibt diese lineare Abhängigkeit erhalten,

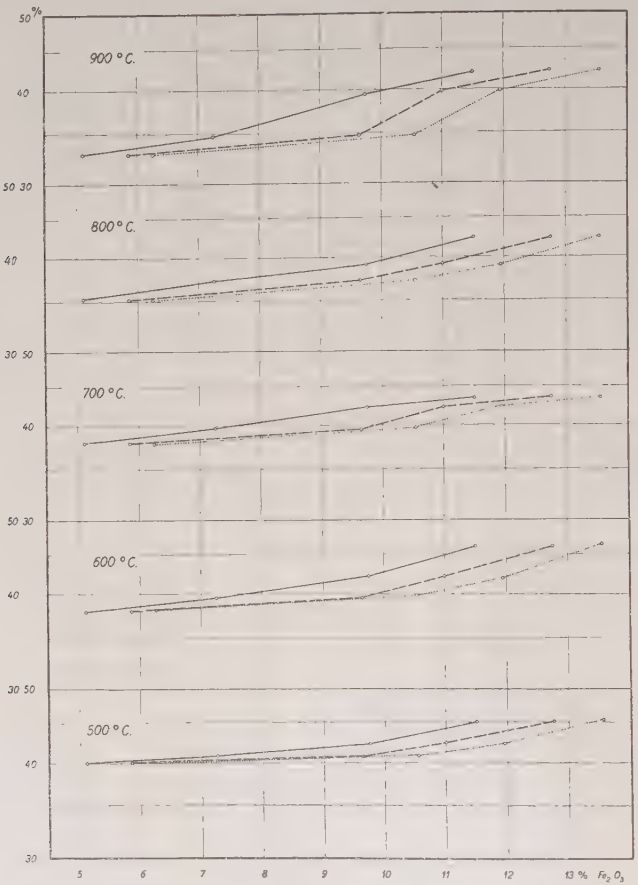

Abb. 8. Abhängigkeit des Schwarzgehaltes vom Eisenoxydgehalt.

wogegen sich der Neigungswinkel der Geraden gegen die Abszisse vergrößert, was eine größere Genauigkeit der Meßergebnisse bedingen würde. Für die Färbung des gebrannten Tones ist also nicht die Gesamtmenge des vorhandenen Eisenoxyds maßgebend, sondern nur der durch die Lösungsmethode erfaßbare Teil. Ob der nicht erfaßbare Rest des Eisenoxyds nun noch in die Kristalle eingelagert ist, oder ob er mit anderen kristallinen Komponenten farblose Verbindungen oder Eutektiken gebildet hat, die auch durch Salzsäure nicht zersetzt werden können, sei dahingestellt.

Durch weitere Untersuchungen müßte geklärt werden, ob die hier gefundene lineare Abhängigkeit des Schwarzgehalts von dem Eisenoxydgehalt der rationellen Analyse allgemein gültig ist. In diesem Falle könnte sie zu einer Schnellbestimmung dieses Eisenoxydanteils, welcher scheinbar für die Färbung eisenoxydhaltiger Tone maßgebend ist, ausgebaut werden. Derartige Untersuchungen bleiben vorbehalten.

Folgerungen.

War durch frühere Untersuchungen festgestellt worden, daß der Bindungszustand des Eisenoxyds in allen hier untersuchten Tonen gleichartig der eines Oxydhydrates ist, so sollten in der vorliegenden Arbeit die Sinterungswirkungen des Eisenoxydes beim Brennen der Tone und die Struktur der Brennprodukte Aufklärung finden.

Versteht man nach üblichem keramischen Sprachgebrauch unter Sinterung die Verdichtungsvorgänge einer keramischen Masse, so ist nach den Erfahrungen, die durch viele Untersuchungen der letzten Jahre an tonsubstanzhaltigen Massen gesammelt wurden, eine vollständige Verdichtung nur mit dem Auftreten schmelzflüssiger Phase zu erklären. Dennoch ist ein Sinterungsbeginn schon bei tieferen Temperaturen zu beobachten, ohne daß schmelzflüssige Phase aufzutreten braucht. Reaktionen im festen Zustand können bereits Verfestigungserscheinungen hervorrufen, und es ist selbstverständlich, daß Art und Menge der vorhandenen Oxyde die Verhältnisse entscheidend beeinflussen, wie auch gerade bei keramischen Massen die Einwirkungen verschiedener Flußmittel sich gegenseitig überdecken können.

Ebenso selbstverständlich ist es, besonders bei einer Untersuchung der Wirkungen des Eisenoxyds, daß der Verteilungsgrad des Eisenoxyds einerseits, andererseits die Kornfeinheit des Tones die Sinterungsverhältnisse stark beeinflussen. Dieser Einfluß ist bei der hier festgestellten kolloidfeinen Verteilung um so mehr zu erwarten, als schon für nichtkolloide Korngrößen G. Tamman[10]), J. A. Hedvall[11]) und W. Jander[12]) eine gesetzmäßige Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Verringerung der Korngröße nachweisen konnten.

Da nun mikroskopische und Kornfeinheitsuntersuchung für den Schwepnitzer Ockerton besonders feine Verteilung des Eisenoxydhydrats bei grobkörnigerer Struktur, beim Dyhernfurther Ton etwas gröbere Verteilung bei besonders feiner Aufteilung der Tonteilchen zeigt, dagegen die Niederahrer Tone bei gleicher Kornfeinheit und bei fast gleichem Absolutgehalt an Eisenoxyd dieses in verschiedener Verteilung, nämlich im gelben feiner verteilt als im roten, enthalten, werden diese beiden letztgenannten Tone am besten die Einflüsse des verschiedenen Verteilungsgrades des Eisenoxyds erkennen lassen, während der Dyhernfurther Ton und der Schwepnitzer Ockerton die durch die verschiedene Korngröße der Tonteilchen veranlaßten Unterschiede besser zum Ausdruck bringen werden.

[10]) G. Tammann, Ztschr. anorg. Chem. **149**, 1925, 21—97.
[11]) J. A. Hedvall, Ztschr. phys. Chem. **123**, 1926, 33—85.
[12]) W. Jander, Ztschr. anorg. Chem. **163**, 1927, 1—30.

Da beim Erhitzen aus dem Eisenoxydgehalt offenbar zunächst Fe_2O_3 entsteht, sollten, wenigstens im Temperaturgebiet bis 900°, keine Reaktionen erwartet werden, zumal bei sehr feinkörnigen, eisenoxydfreien Steinguttonen unterhalb 1000° keine wesentlichen Sinterungserscheinungen beobachtet worden sind.[13])

Bei den hier untersuchten Tonen treten aber solche Sinterungserscheinungen schon unterhalb 1000° auf. Es ist daher zu untersuchen, ob der frühe Sinterungsbeginn durch den Eisenoxydgehalt oder andere Umstände veranlaßt wird.

Die Beobachtungen der Schwindung, der Porosität wie auch der Druckfestigkeit zeigen, daß bei den unmittelbar vergleichbaren Niederahrer Tonen der gelbe mit der feineren Verteilung des Eisenoxyds früher und gleichmäßiger zu schwinden, sich zu verdichten und zu verfestigen beginnt als der rote mit der gröberen Verteilung des Eisenoxyds.

Indessen zeigt die Betrachtung der Sinterungsverhältnisse beim sehr feinkörnigen Dyhernfurther Ton und beim grobkörnigen Schwepnitzer Ockerton, daß offenbar die Korngröße des Tones in ausschlaggebendem Maße vielleicht sonst feststellbare Wirkungen des Eisenoxydgehaltes zu überdecken vermag. So zeigt sich ja auch die Korngrößenwirkung im beobachteten Segerkegelschmelzpunkt in seiner Erhöhung beim grobkörnigen Ockerton und in einer Erniedrigung beim feinkörnigen Dyhernfurther Ton gegenüber den aus der Segerformel anzunehmenden.

Daher war weiterhin zu prüfen, ob die Ergebnisse anderer Untersuchungen, beispielsweise die des tensieudiometrischen Abbaus und die optischen Untersuchungen eine Entscheidung darüber ermöglichten, ob der frühzeitige Sinterungsbeginn aller untersuchten Tone durch den Eisenoxydgehalt bedingt ist.

Bei Betrachtung des tensieudiometrischen Abbaus zeigt sich zunächst, daß die Abgabe des Konstitutionswassers der Tonsubstanz durch den Gehalt an Eisenoxyd offenbar nicht beeinflußt ist. Die Abgabe des Wassers erfolgt bei 400 bis 425°, also im entsprechenden Temperaturgebiet wie bei den Kaolinen[14]). Scheinbar wird aber mit sinkender Korngröße der Tone die Dehydratationsstufe der Tonsubstanz etwas nach niederen Temperaturen verschoben. Denn der Dyhernfurther Ton mit dem größten Anteil feiner Korngrößen zeigt schon wenig unterhalb 400° eine erste Dehydratationsstufe; dagegen geben die etwas gröberen Niederahrer Tone die Hauptmenge ihres Hydratwassers etwa 10—15° später ab; an gleicher Stelle liegt die zweite Wasserabgabe des Dyhernfurther Tones. Bei den gröbsten Tonen, dem Schwepnitzer Ockerton und dem Veltener Kachelton, wird das Hydratwasser erst bei 425° abgegeben, und wenig höher liegt noch eine letzte Hydratstufe des Dyhernfurther Tons sowie der Niederahrer Tone.

---

[13]) O. Krause, Ber. DKG. **11,** 1930, 379—394.
O. Krause u. E. Keetman, Ber. DKG. **12,** 1931, 99—117.

[14]) O. Krause u. H. Wöhner, a. a. O.

Diese Ergebnisse bestätigen die von C. Kröger[15]) nach einer Veröffentlichung von J. Krustinson[16]) postulierte Abhängigkeit des Dissoziationsdrucks von der Teilchengröße.

Eine Beeinflussung der Tonsubstanzaufspaltung durch die Anwesenheit von Eisenoxyd läßt sich aus diesen Versuchen nicht erkennen, ebensowenig wie die der Kohlensäureabgabe aus dem Calciumkarbonat des Veltener Kacheltons. Indessen zeigt dieser nicht nur eine stufenweise, sondern auch eine kontinuierliche Kohlensäureabspaltung, die zurückgeführt werden muß auf Reaktionen des Calciumkarbonats mit den übrigen Bestandteilen des Tones; in der Tat zeigen die Röntgenuntersuchungen dieses Tones kein Auftreten freien Calciumoxyds in Uebereinstimmungen mit früheren Untersuchungen kalkversetzter Steinguttone[17]). Im übrigen treten zwischen 600 und 800° Diskontinuitäten in der Gasabgabe ein, bei denen nicht entschieden werden kann, ob es sich um Calciumkarbonatdissoziationen entsprechend den Anschauungen von G. F. Hüttig und M. Lewinter[18]) handelt oder ob sich hier eine Calciumferritbildung andeutet, obwohl diese nach den Röntgenuntersuchungen unwahrscheinlich ist.

Im Gegensatz zu den tensieudiometrischen Versuchen deuten die optischen Untersuchungen mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine Reaktion des Eisenoxyds mit den übrigen Bestandteilen der Tone im Temperaturgebiet 700 bis 900°. Es läßt sich sowohl durch Betrachtung schon mit bloßem Auge wie auch exakt mit dem Stufenphotometer eine merkliche Aufhellung feststellen. Die Aufhellung weist aber auf die Verringerung des Eisenoxydes hin; denn bei gleichbleibendem Eisenoxydgehalt müßte vielmehr infolge der bei erhöhter Temperatur eintretenden Rekristallisation eine Farbvertiefung auftreten.

Stellen diese Hinweise auch keinen absolut gültigen Beweis für eine Einwirkung des Eisenoxydgehaltes auf den Sinterungsbeginn dar, so kann nun die bei den meisten der untersuchten Tone bei 1000° vollendete Sinterung keinesfalls etwa durch Korngrößeneffekte veranlaßt sein.

Die eigentliche Sinterung ist durch den Eisenoxydgehalt des Tons bedingt.

Zunächst muß diese Feststellung überraschen, denn das Brennen der Probekörper erfolgte in oxydierender Atmosphäre, und für das hierbei entstehende Eisen(III)oxyd ist bekanntlich Silikatbildung nach üblicher Betrachtungsweise nicht zu erwarten.

Eine nähere Betrachtung erweist aber, daß trotz der oxydierenden Atmosphäre das Eisen(III)oxyd nicht bestehen bleibt.

Deutet schon die Farbänderung bei 1000° in den meisten Tonen auf eine Reaktion hin, so zeigt die photometrische Messung des Schwarzgehaltes dessen sprunghaftes Ansteigen oberhalb 900° mit aller wünschenswerten Deutlichkeit. Die Erhöhung ist aber typisch für die Vermehrung des FeO-

[15]) C. Kröger, Ztschr. anorg. Chem. **205**, 1932, 373.
[16]) J. Krustinson, Ztschr. phys. Chem. **150**, 1930, 310.
[17]) O. Krause, Ber. DKG. **11**, 1930, 342.
[18]) G. F. Hüttig u. M. Lewinter, Ztschr. angew. Chem. **41**, 1928, 1034.

Gehaltes, wie schon K. A. Hofmann und F. Resenscheck[19]) zeigten. Auch H. Seger[20]) konnte an eisenhaltigen Tonen eine steigende Schwärzung bei erhöhtem Eisenoxydulgehalt feststellen.

Es tritt also offenbar eine Zersetzung des Eisen(III)oxydes in Eisen-(II/III)oxyd ein, das infolge seines FeO-Bestandteils nunmehr als starkwirkendes Flußmittel mit den übrigen Bestandteilen der Tone unter Bildung leichtflüssiger eutektischer Schmelzen in Reaktion tritt.

Der Beweis für diese Folgerung muß darin erblickt werden, daß, nachdem, wie die Untersuchung der scheinbaren und der wahren Porosität zeigt, die nach außen offenen Poren sämtlich geschlossen sind, sich der innere Porenraum mit steigender Erhitzungstemperatur vergrößert, was nur durch eine Gasabgabe zu erklären ist.

Nun haben A. Simon und Th. Schmidt[21]) gezeigt, daß die Reaktion $6\,Fe_2O_3 \rightarrow 4\,Fe_3O_4 + O_2$ normalerweise bei 1290° erfolgt. Die vorliegenden Versuche erweisen aber, daß in den untersuchten eisenhaltigen Tonen die Reduktion wesentlich früher eintritt. Sieht man von den selbst bei Luftüberschuß nie ganz auszuschließenden Reduktionswirkungen in gasbefeuerten Oefen ab, so kann auch hier die außerordentlich feine Verteilung des Eisenoxyds als Ursache der frühzeitigen Sauerstoffabgabe betrachtet werden.

Daß tatsächlich das Eisen(II)oxyd des Fe_3O_4 als starkes Flußmittel wirkt und glasige Grundmasse bildet, erweisen die Röntgenuntersuchungen und die Untersuchungen des spezifischen Gewichts. Die Röntgenaufnahmen der bei den jeweilig zulässigen höchsten Temperaturen gebrannten Proben zeigen weder Quarz noch Cristobalit oder Tridymit, d.h. alle verfügbare Kieselsäure ist wahrscheinlich für Eisensilikat verbraucht worden, da ja auch Interferenzen von Eisenoxyden nicht auftreten. Es ist dies zu erwarten, da nach C. Dölter[22]) der Schmelzpunkt des Fayalits $2\,FeO \cdot SiO_2$ schon bei 1065° liegt und die zugehörigen Eutektika nach H. v. Eckermann[23]) noch etwas tiefer liegen. Die gleichzeitige Anwesenheit von Alkalien und Tonerde ermöglicht vielleicht bei noch niedrigerer Temperatur das Auftreten polynärer Schmelzflüsse. Jedenfalls zeigt die starke Abnahme des spezifischen Gewichts oberhalb 1000° das Auftreten erheblicher Anteile glasiger Masse; sie wirkt sich am stärksten bei dem kieselsäurereichen Schwepnitzer Ockerton aus und läßt überhaupt eine Staffelung nach dem Kieselsäuregehalt erkennen. Die Anwesenheit von Eisenoxyd scheint die Bildung eines Schmelzflusses zu bewirken, der für Kieselsäure ein sehr hohes Lösungsvermögen besitzt.

Das röntgenographisch bewiesene Auftreten von Sillimanit bzw. Mullit zeigt aber, daß die Tendenz des Schmelzflusses auf Tonerdebindung nicht sehr groß sein kann; er scheint vielmehr sogar mineralisatorisch auf die Mullitbildung zu wirken.

---

[19]) K. A. Hofmann u. F. Resenscheck, Ann. Chemie **343**, 1905, 364—374.

[20]) H. Seger, a. a. O., 98—107.

[21]) A. Simon u. Th. Schmidt, Koll.-Ztschr. **25** (Ergänzungsband), 1925, 75—80.

[22]) C. Dölter, Tscherm. Mineral. Mitt. **22**, 1903, 303.

[23]) H. v. Eckermann, Geol. Fören. Förhandl. **44**, 1922, 274.

Aus diesen Ergebnissen lassen sich für die keramische Fabrikation einige wichtige Folgerungen ziehen.

Bei der Auswahl eisenoxydhaltiger Tone muß neben der chemischen und mineralischen Zusammensetzung außer der Kornfeinheit des Tones an sich auch der Verteilungsgrad der Eisenoxydhydrate beachtet werden, um Güte und Brauchbarkeit des Materials im Hinblick auf den Verwendungszweck zu beurteilen.

Für die Beurteilung der Farbwirkung ist es wichtig zu wissen, daß bei allen Tonen zwischen 500 und 900° C in oxydierender Atmosphäre die gleiche rote Färbung erzeugt wird; die Tiefe des Farbtones ist dabei allein von der prozentualen Menge des bei 700° salzsäurelöslichen Eisenoxyds abhängig. Bei höheren Brenntemperaturen wirkt das feinverteilte Eisenoxyd aufhellend auf die dann eintretende schwarze Färbung.

In denjenigen Zweigen der keramischen Industrie, in denen die sinterungsfördernde Wirkung des Eisenoxyds benutzt wird, erscheint die Anwendung gelbgefärbter Rohtone zweckmäßig, deren äußerst fein verteiltes Eisenoxyd, gleichartige Korngrößenverhältnisse vorausgesetzt, frühzeitigeres Einsetzen der Sinterung und gleichmäßigeren Verlauf derselben bei gleichzeitig vergrößertem Sinterungsintervall erwarten läßt. Die Gefahr von Fabrikationsfehlern infolge ungleichmäßiger Temperaturverhältnisse im keramischen Brennofen dürfte hierdurch herabgedrückt werden. Die Möglichkeit eines Aufblähens durch die Gasentwicklung bei der Zersetzung des Eisenoxyds ist bei einem sehr kornfeinen roten Ton erhöht, während das fein verteilte Eisenoxyd in den gelben Tonen diese Erscheinung in geringerem Maße zeigen dürfte. Alle eisenoxydhaltigen Tone erreichen das Festigkeitsmaximum zwischen 1000 und 1100° C.

Eine feinere Verteilung des Eisenoxyds im Rohmaterial muß nach den vorliegenden Untersuchungen die Möglichkeit der Ueberführung des Eisenoxyds in den Glasfluß stark befördern. Außerdem ist anzunehmen, daß bei einer reduzierenden Führung des keramischen Brandes die Bildung größerer Mengen schmelzflüssiger Phase schon bei tieferen Temperaturen möglich sein wird.

Bei Schamottesteinen ist vielleicht dadurch die Gefahr einer Kohlenstoffabscheidung im Hochofen und ihrer Zerstörung zu verringern, da nach E. Diepschlag und K. Feist[24]) anzunehmen ist, daß nur reduzierbares Eisenoxyd eine spezifisch katalysierende Wirkung auf den Kohlenoxydzerfall ausübt.

Zusammenfassung.

Zur Feststellung der Sinterungswirkung des Eisenoxyds in keramischen Tonen wurden 5 Tone verschiedenen Eisenoxydgehalts und verschiedener Färbung auf die Veränderung keramisch wichtiger Eigenschaften und die strukturellen Aenderungen untersucht.

Der Sinterungsbeginn macht sich bei etwa 700° bemerkbar. Der Sinterungsfortschritt wird durch die Korngröße der Tone, durch die Konzentra-

[24]) E. Diepschlag u. K. Feist, Feuerfest **4**, 1928, 133—136.

tion und den Verteilungsgrad des Eisenoxyds stark beeinflußt. Auch bei oxydierender Atmosphäre tritt Bildung von Eisen(II/III)oxyd ein, dessen Anteil an Eisen(II)oxyd die eigentliche Dichtsinterung infolge Bildung dünnflüssiger Schmelzflüsse bewirkt, die erhöhtes Lösungsvermögen für Kieselsäure besitzen. Die untersuchten eisenoxydhaltigen Tone bestehen nach der Röntgenuntersuchung bei ihren höchsten Brenntemperaturen nur noch aus glasiger Grundmasse und Mullitkristallen.

Untersuchungen der Brennproben zeigen, daß die Eisenoxydhydrate des Rohtons beim Erhitzen über die Ein- und die Halbhydratstufe ihr Wasser abgeben und in Eisen(III)oxyd übergehen. Zwischen 600 und 900° besteht eine lineare Abhängigkeit des optischen Schwarzgehaltes der Brennproben vom Gehalt an bei 700° löslich werdendem Eisenoxyd. Diese Feststellung läßt eine darauf zu gründende Schnellbestimmungsmethode dieses Eisenoxydanteils möglich erscheinen.

Aus den Ergebnissen ergeben sich verschiedene fabrikatorisch wichtige Folgerungen.

Wir haben der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Helmholtz-Gesellschaft aufrichtig zu danken: der einen für die Röntgenröhren zu den röntgenographischen Untersuchungen, der anderen für die Beschaffung des Stufenphotometers, durch das uns die Ausführung genauer Schwärzungsmessungen ermöglicht wurde.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 1930 bis Juni 1933 im Keramischen Institut der Technischen Hochschule Breslau ausgeführt.

Für die Anregung und Förderung gestatte ich mir, meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. phil. Otto Krause meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 23. August 1903 wurde ich, Heinrich Titze, zu Posen als Sohn des Oberpostsekretärs Heinrich Titze geboren. Nach Besuch des Reform- und Realgymnasiums zu Breslau bestand ich Ostern 1923 die Reifeprüfung. Nach praktischer Tätigkeit in verschiedenen Betrieben der Rheinischen Stahlwerke in Duisburg studierte ich vom Wintersemester 1923/24 an der Technischen Hochschule zu Breslau Eisenhüttenkunde und legte Anfang 1930 die Diplom-Hauptprüfung ab. Während meines Studiums arbeitete ich in der Kokerei und im Martinwerk der Vereinigten Stahlwerke in Duisburg, außerdem war ich zur weiteren Ausbildung im Kohlenforschungsinstitut der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zu Breslau tätig.

Seit April 1930 widmete ich mich der Bearbeitung vorliegender Dissertation beim Keramischen Institut der Technischen Hochschule zu Breslau. Nach halbjähriger Tätigkeit als Hilfsassistent beim gleichen Institut arbeitete ich außerdem zwecks weiterer Ausbildung von Juli 1932 bis April 1933 im Städt. Gaswerk zu Breslau. Seit 1. August 1933 bin ich bei der Firma Utzschneider & Ed. Jaunez, Ton- und Mosaikplattenfabriken, Zahna (Prov. Sachsen), tätig.